



**U N I V E R S I D A D C A R L O S I I I
D E M A D R I D**

D e p a r t a m e n t o d e F í s i c a

I n s t i t u t o Á l v a r o A l o n s o B a r b a

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES METALÚRGICAS
DE LOS ACEROS MARTENSÍTICOS DE
ACTIVACIÓN REDUCIDA PARA SU APLICACIÓN
EN LOS REACTORES DE FUSIÓN**

M^a del Pilar Fernández Paredes

**CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS,
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS (CIEMAT)
Departamento de Tecnología. División de Materiales**

Madrid, 2007



Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas



**U N I V E R S I D A D C A R L O S I I I
D E M A D R I D**

**D e p a r t a m e n t o d e F í s i c a
I n s t i t u t o Á l v a r o A l o n s o B a r b a**

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES METALÚRGICAS
DE LOS ACEROS MARTENSÍTICOS DE
ACTIVACIÓN REDUCIDA PARA SU APLICACIÓN
EN LOS REACTORES DE FUSIÓN**

M^a del Pilar Fernández Paredes

Directora: Ana M^a Lancha Hernández. CIEMAT

Tutor: Ángel Muñoz Castellanos. Universidad Carlos III de Madrid.

**CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS,
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS (CIEMAT)
Departamento de Tecnología. División de Materiales**

Madrid, 2007



Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

A mis padres, Enrique y María
A Manuel y Antonio

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mi directora Ana M^a Lancha, por su dedicación, por su gran apoyo, por su confianza en mi y por todos aquellos momentos vividos juntas para que fuera posible la realización de esta Tesis Doctoral. Por todo, gracias Ana.

Especialmente expreso mi gratitud a Eric Hodgson por su gran apoyo y confianza.

A Marta Serrano, Laura y Martita, por su buen criterio, por estar siempre ahí que las he necesitado y estar dispuestas a escuchar. Muchas gracias.

A Yoli por todo su apoyo y colaboración en la preparación de muestras. A Antonio y Mozo por todas las horas que he pasado con ellos en los microscopios. A Julián Serrano, Manuel Serena y Daniel Plaza por su colaboración y ayuda en la realización de los ensayos mecánicos.

A Isabel por su amistad y haberme consolado en los peores momentos. A Cayetano Martínez por aportarme toda su experiencia y facilitarme todo tipo de ayuda

Además quiero mostrar mi agradecimiento a mis compañeros de la División de Materiales que cada uno con su buen criterio y buen hacer me han prestado su ayuda: Jesús, Paco G, Nuria, Merche, César, Elena, Marisol, Javi, Mónica, Marta N, Felix, Fernando, Eva, Concha, y Daniel G.

Quiero expresar también mi gratitud a Fernando Plaza por ser un excelente profesional de la delineación y estar siempre dispuesto a colaborar.

En esta lista de agradecimientos no me puedo olvidar de todos mis compañeros del Departamento de Fusión Nuclear por su ánimo, su confianza y su colaboración en todo momento.

Es difícil encontrar la forma y las palabras para agradecer a mi compañero y amigo, Victor toda la ayuda prestada desde mis inicios en el Ciemat.

A toda mi familia por estar siempre a mi lado y ocuparse de mi hijo algún rato que otro, para que yo pudiera tener más tiempo de ocuparme de escribir esta Tesis.

Por último, a mis padres, a mi marido y a mi hijo mis aliados incondicionales.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Fusión Nuclear	1
1.2 Estado actual y futuro de la investigación en fusión nuclear	4
1.3 El Proyecto ITER	5
1.3.1 Componentes de ITER	7
1.4 Aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida	13
1.4.1 Etapas tecnológicas de los aceros ferríticos/martensíticos para fusión	14
1.4.2 Características metalúrgicas de los aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida	19
1.4.3 Estabilidad térmica	21
1.4.4 Propiedades mecánicas	24
1.5 Efectos de la irradiación en los materiales estructurales	28
1.6 El Proyecto IFMIF	31
1.7 Aceros de activación reducida endurecidos por dispersión de óxidos	33
1.8 Referencias	35
2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO	43
3. MÉTODO EXPERIMENTAL	47
3.1 Materiales estudiados	47
3.1.1 Acero F-82H mod	47
3.1.2 Acero Eurofer'97	48
3.2 Caracterización microestructural	49
3.2.1 Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido	49
3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión	50
3.2.3 Extracción de fases y difracción de rayos X	51
3.3 Estudio de las propiedades mecánicas	52

3.3.1 Ensayos de dureza	52
3.3.2 Ensayos de tracción	52
3.3.3 Ensayos Charpy	54
3.3.4 Ensayos de Fluencia	56
3.3.5 Ensayos de mecánica de fractura	57
3.4 Referencias	61
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ACERO F-82H-MOD	65
4.1 Condiciones estudiadas	65
4.2 Composición química	65
4.3 Caracterización microestructural	66
4.3.1 Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido	67
4.3.2 Extracción de fases y difracción de rayos X	71
4.3.3 Microscopía electrónica de transmisión	74
4.4 Propiedades mecánicas	78
4.4.1 Ensayos de dureza	78
4.4.2 Ensayos de tracción	79
4.4.3 Ensayos Charpy	82
4.4.4 Ensayos de fluencia	84
4.4.4.1 Caracterización microestructural de probetas ensayadas en fluencia	87
4.5 Referencias	93
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ACERO EUROFER'97	97
5.1 Condiciones estudiadas	97
5.2 Composición química	97
5.3 Caracterización microestructural en estado de recepción	98
5.3.1 Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido	98
5.3.2 Microscopía electrónica de transmisión	102

5.4 Caracterización microestructural en el material envejecido térmicamente	104
5.4.1 Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido	104
5.4.2 Extracción de fases y difracción de rayos X	106
5.4.3 Microscopía electrónica de transmisión	110
5.5 Propiedades mecánicas	114
5.5.1 Ensayos de dureza	114
5.5.2 Ensayos de tracción	114
5.5.3 Ensayos Charpy	115
5.5.4 Tenacidad de fractura	116
5.5.5 Propiedades de fluencia	118
5.5.5.1 Caracterización microestructural de probetas ensayadas en fluencia	123
5.6 Referencias	131
6. DISCUSIÓN	135
6.1 Acero F-82H-mod	136
6.2 Acero Eurofer'97	146
6.3 Comparación entre los aceros F-82H-mod y Eurofer'97	156
6.4 Referencias	161
7. CONCLUSIONES	167

CAPÍTULO I

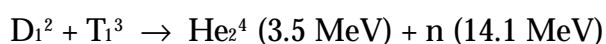
Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Fusión Nuclear

La fusión termonuclear controlada es una de las pocas opciones energéticas con capacidad potencial de suministro a gran escala para el siglo XXI (1). La energía de enlace de un núcleo es mayor en el núcleo generado al fusionar elementos ligeros, por lo que se libera una energía que viene dada por $E = (m_i - m_f)c^2$, siendo m_i y m_f las masas de reactivos y de los productos respectivamente.

La reacción más factible, para una planta de fusión generadora de electricidad, es aquella en la que reaccionan núcleos de deuterio y tritio generando una partícula alfa y un neutrón (2,3).



El tritio puede ser generado a partir de litio en el propio reactor al absorber un neutrón procedente de la reacción deuterio-tritio, por tanto, los verdaderos reactivos serían el deuterio y el litio siendo el producto de la reacción el helio. Por otro lado, la tasa de reacciones de fusión depende fuertemente de la temperatura iónica ya que, para que la atracción nuclear, muy fuerte pero de corto alcance, sea mayor que la repulsión de los núcleos, la distancia entre los núcleos debe ser inferior a 10^{-5} m, para lo cual se necesitan alcanzar temperaturas muy elevadas, del orden de cien millones de grados. A estas temperaturas la materia se encuentra en estado de plasma.

Para conseguir que se produzca la fusión nuclear se siguen dos estrategias: una es la llamada fusión nuclear por confinamiento inercial, en la que una diminuta cápsula de combustible se comprime mediante láser o haces de iones pesados

hasta que se inician reacciones de fusión en su centro y éstas se propagan hacia el exterior donde el combustible está mas frío. Se necesita depositar en el blanco una energía del orden de unos 5-10 MJ, con una duración de pulso del haz de iluminación en torno a 10 ns, y, por lo tanto, la potencia en el haz emisor deberá ser del orden de 1000 TW con $10^{14} - 10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$. Una vez iniciada la reacción de fusión, se deja explotar el combustible y se recoge la energía producida. El tiempo de confinamiento está determinado por la inercia de la materia al expandirse después de la compresión, de ahí el nombre de “inercial”. Con este tipo de confinamiento la reacción de fusión no se produce de forma continua, por lo que se considera como un método intrínsecamente pulsado.

En la otra estrategia, denominada fusión nuclear por confinamiento magnético, un plasma caliente se mantiene aislado de las paredes del reactor mediante campos magnéticos que actúan creando una trampa magnética para partículas cargadas del plasma. En el marco de esta segunda opción se distinguen dos tipos de dispositivos: tipo Tokamak y tipo Stellerator.

Tanto los Tokamaks (figura 1.1) como los Stellerator (figura 1.2) consisten en cámaras de vacío toroidales en las cuales se introduce un gas (hidrógeno fundamentalmente para experimentación) que se ioniza y calienta hasta conseguir un plasma a temperaturas suficientemente elevadas para la fusión. Para aislar el plasma de la vasija se utilizan campos magnéticos.

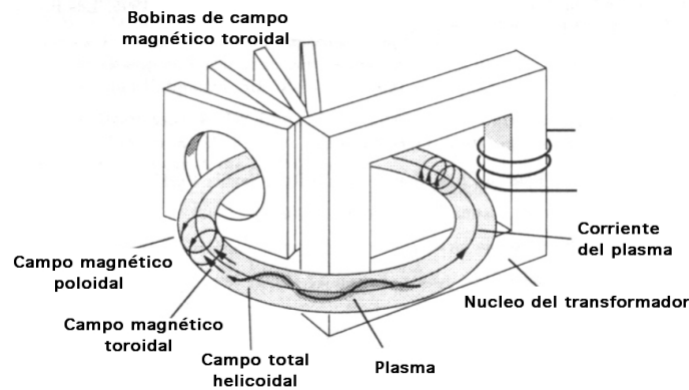


Figura 1.1: Esquema de un Tokamak

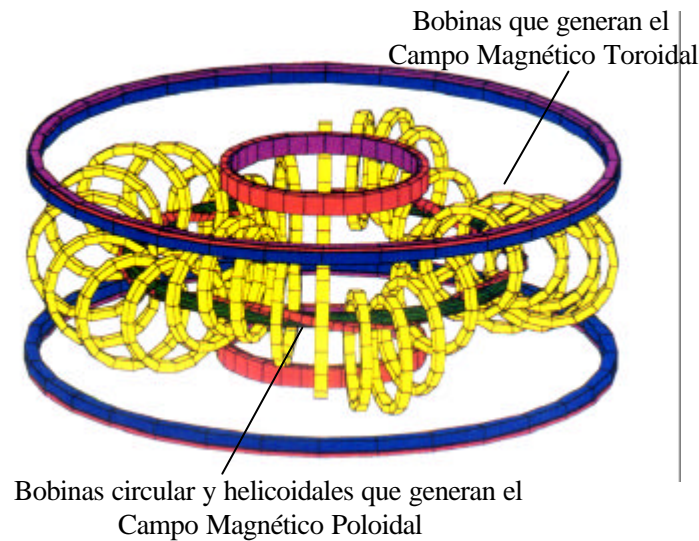


Figura 1.2: Esquema del Stellerator TJ-II

La fusión como método de generación de energía tiene importantes ventajas medioambientales y de seguridad. La reacción de fusión no es una reacción en cadena, por lo que no es posible que se pierda el control de la misma y, en cualquier momento, se puede parar la reacción cerrando sencillamente el suministro de combustible. Como ya se ha mencionado, el combustible que utiliza es deuterio y tritio, existiendo suficiente materia para la generación de energía durante millones de años. Además, la fusión no produce gases que

contribuyan al efecto invernadero. La reacción en sí sólo produce helio, un gas no nocivo.

1.2 Estado actual y futuro de la investigación en fusión nuclear

Desde la construcción de los primeros dispositivos de plasma en los años 60 se han producido significativos avances; los valores conseguidos de temperatura, densidad y tiempo de confinamiento se acercan a aquellos necesarios en un reactor.

La mayor parte del esfuerzo internacional dirigido a conseguir la fusión se ha centrado en el confinamiento magnético en dispositivos toroidales y, en particular, en el concepto Tokamak. Actualmente se ha producido energía de fusión nuclear en dos máquinas distintas: el JET (“Joint European Torus”) de la Unión Europea en Oxfordshire (4,5), y el TFTR (“Toroidal Fusion Thermonuclear Reactor”) en Princeton.

Una vez se ha demostrado la viabilidad científica de la producción de energía mediante fusión nuclear, el siguiente paso es construir un reactor que demuestre la viabilidad tecnológica para producir energía eléctrica a partir de la de fusión. Este reactor será el ITER (“International Thermonuclear Experimental Reactor”) (6,7).

A ITER le seguirá un reactor de demostración “DEMO”, que será el primer prototipo de planta comercial capaz de generar cantidades significativas de electricidad, y a éste, el denominado “PROTO” (Prototipo). De hecho, en paralelo a ITER ya se están desarrollando trabajos sobre distintos temas de I+D para DEMO.

Las líneas actuales de investigación en fusión no sólo comprenden las de diseño y construcción de una planta de fusión nuclear, sino que, además, existe toda una serie de líneas de investigación y desarrollo dedicadas al estudio de los diferentes materiales que se van a utilizar dependiendo de su localización y de su aplicación. Entre estos se encuentran los materiales estructurales de la primera pared y del “blanket” (traducido al español como “manto”). Como principales candidatos a estas aplicaciones están los aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida (8-15), desarrollados especialmente para su aplicación en fusión. Estas aleaciones son materiales cuyos periodos de desactivación después de su vida en servicio no sean superiores a 100 años. Entre estos materiales están el denominado F-82H modificado (F-82H-mod) y el Eurofer'97, cuyos estudios metalúrgicos se presentan en esta Tesis.

1.3 El Proyecto ITER

El proyecto ITER se basa en los resultados científicos de muchos dispositivos de fusión de todo el mundo (16), entre los que también se encuentra España. ITER es un proyecto de colaboración internacional sin precedentes, emprendido conjuntamente por los principales programas de fusión del mundo en 1992 con el objetivo de demostrar la viabilidad científica y tecnológica de la energía de fusión para propósitos pacíficos. ITER es el paso experimental entre el presente, relacionado con los estudios de la física del plasma, y el mañana, consistente en la producción de electricidad en una planta de fusión comercial. En julio de 2001 se presentó el diseño de ITER (figura 1.3), finalmente realizado en colaboración entre China, la Unión Europea y Suiza (representados por EURATOM), junto con India, Japón, la república de Corea, la Federación Rusa y Estados Unidos, todos ellos auspiciado por la Agencia Internacional de la

Energía Atómica (IAEA). ITER será construido en Cadarache (Francia) y su construcción está estimada que durará entre 8 y 10 años. Funcionará unos 20 años, pudiendo generar 400MW de potencia de fusión durante 6 minutos, que más adelante se extenderían hacia el estado estacionario.

Los principales objetivos de ITER son los siguientes:

- Conseguir el calentamiento extendido de un plasma formado por deuterio y tritio.
- Conseguir a largo plazo una operación en estado estacionario.
- Demostrar la viabilidad e integración de tecnologías de fusión esenciales.
- Probar diversos componentes para un futuro reactor de fusión, como por ejemplo el divertor.
- Probar el concepto de módulos de generación de tritio.

ITER es un dispositivo Tokamak cuyo régimen nominal produce una potencia térmica de fusión (potencia a disipar, ya que ITER no producirá electricidad) de 400MW durante un período de calentamiento del plasma de 360 segundos, requiriendo el suministro de 73MW de potencia auxiliar al plasma.

El volumen de plasma debe ser lo suficientemente grande como para que se alcancen las condiciones de fusión y para que se puedan lograr los objetivos marcados.

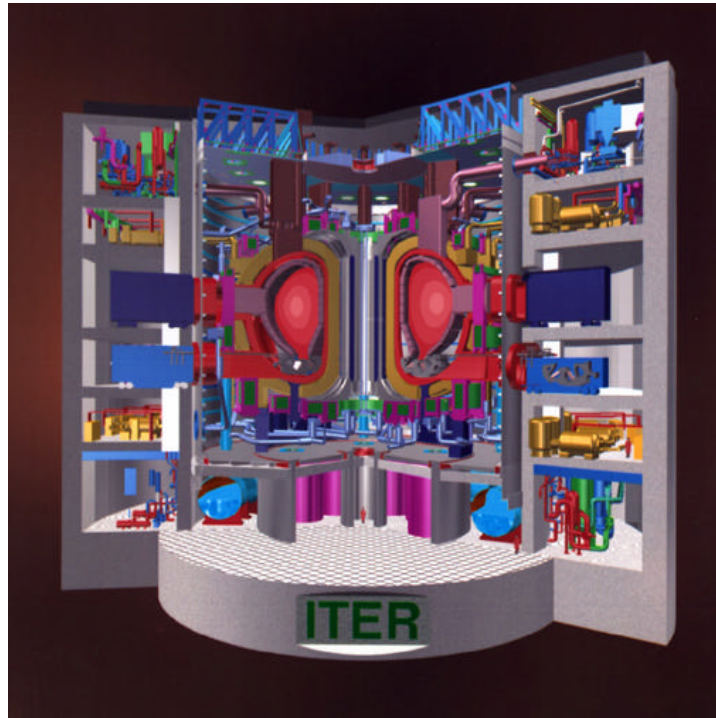


Figura 1.3: Modelo 3D de ITER.

1.3.1 Componentes de ITER

Sistema magnético

El confinamiento del plasma se consigue mediante la combinación de campos magnéticos producidos por tres fuentes principales: imanes toroidales, imanes poloidales y la corriente producida en el plasma mediante un solenoide central. Para lograr el objetivo de que ITER funcione en estado estacionario, todos los arrollamientos de los imanes se construyen con materiales superconductores, pues si se fabricaran de manera convencional (con cobre), requerirían secciones de cable enormes y demasiada potencia eléctrica.

El sistema magnético de ITER consiste en 18 imanes toroidales, 1 solenoide central, 6 imanes poloidales y 18 imanes de corrección. Todos ellos se combinan en una estructura integrada para reducir las cargas electromagnéticas, y para

conseguir la superconductividad están refrigerados por helio líquido a $-268,5^{\circ}\text{C}$ mediante bombas de circulación que operan a temperaturas criogénicas.

Vasija de vacío

La vasija de vacío es un componente del reactor que posee las siguientes funciones:

- Proporciona una barrera adecuada para la generación y el mantenimiento de vacío, necesario para limitar la cantidad de impurezas dentro del plasma.
- Soporta los componentes del interior de la vasija y sus cargas mecánicas resultantes.
- Actúa como escudo contra los neutrones y permite extraer el calor de los componentes de su interior en caso de que no exista refrigerante por alguna razón.
- Permitir el acceso al plasma de los diferentes sistemas que se utilizarán para su calentamiento y diagnóstico mediante los denominados puertos de acceso. Además, a través de estos puertos, será posible el acceso al plasma de los equipos de bombeo, tuberías de refrigeración y un largo etc.

La vasija consiste en una estructura de doble pared con forma de toroide. La primera pared utilizará una armadura de berilio adosada a una estructura de cobre, refrigerada por agua, que actuará como sumidero de calor para el berilio. El conjunto estará acoplado a una estructura de acero inoxidable (AISI 316 LN-ITER grade). Además la vasija está dividida en 9 sectores unidos mediante soldadura y posee 18 puertos de acceso superiores, 18 ecuatoriales y 18 inferiores llamados “divertor”.

Blanket

El “blanket”, traducido como manto, consiste en una serie de módulos (figura 1.4) que se sitúan en el interior de la vasija y cuyas principales funciones son las siguientes:

- Absorber la mayor parte del flujo neutrónico y de las partículas generadas por el plasma.
- Absorber el calor producido en las reacciones de fusión.
- Proporcionar aislamiento a la estructura de la vasija de vacío y a los imanes superconductores.
- Contribuir a estabilizar pasivamente el plasma.
- Aunque en principio no está previsto en ITER el uso de un manto fértil (generador de tritio por bombardeo neutrónico del litio), habrá módulos de prueba para probar la generación de tritio en el propio “blanket”.

El concepto básico del “blanket” es una configuración modular con un sistema de anclaje mecánico que permite su unión con la vasija de vacío. Está dividido en dos partes: una parte frontal o primera pared, constituida por una capa de berilio de 1 cm de espesor, una capa de cobre de 1 cm para lograr una buena difusión del calor y una estructura de acero de 30 cm. La segunda parte consiste en una capa de acero con una serie de conductos por los que circula el agua de refrigeración, de unos 30 cm de espesor. Estos componentes son los que trabajarán en condiciones más extremas, con temperaturas de operación entre 250°C y 550°C. Estarán en contacto con el plasma en condiciones normales de operación y por ello tendrán que ser reparados o cambiados por otros nuevos durante las fases de mantenimiento previstas. Para permitir un método práctico de mantenimiento, la pared de la vasija, recubierta por los “blankets” será también modular.



Figura 1.4: Esquema de un módulo de ITER. Ref. 6

El acero que se va a emplear como material estructural en los módulos del “blanket” será, en una primera fase, el acero inoxidable AISI 316LN. Sin embargo, con posterioridad a su construcción, ciertos módulos de acero inoxidable se sustituirán por los fabricados con el acero ferrítico/martensítico denominado Eurofer’97, estudiado en esta Tesis Doctoral, que ha sido seleccionado como material de referencia para ser ensayado en dichos módulos.

Divertor

El “divertor”, traducido como desviador, se encarga de absorber el flujo de energía producido por las partículas cargadas y eliminar el helio y otras impurezas procedentes de las reacciones de fusión y de la interacción de las partículas del plasma con las paredes del reactor. Consta de 54 módulos y se encuentra situado en la parte inferior de la vasija de vacío.

Los principales componentes del divertor son: un cuerpo principal, que se utiliza para minimizar los residuos a la hora de realizar su mantenimiento,

proporcionar protección neutrónica y actuar como soporte mecánico para los demás elementos, y una serie de componentes que realizan tareas tales como protección frente al contacto con el plasma, facilitar la eliminación de las partículas de helio mediante bombeo, absorción neutrónica y refrigeración de los componentes.

Las partículas son eliminadas mediante bombas criogénicas que operan con helio a $-268,5^{\circ}\text{C}$. Están situadas en los puertos del divertor y poseen la capacidad de bombear átomos de hidrógeno y helio mediante absorción y condensación.

Criostato y escudos térmicos

El criostato proporciona el vacío necesario para disminuir la transferencia de calor por conducción, convección y radiación a los imanes superconductores y demás estructuras del interior del reactor, y constituye una segunda barrera de confinamiento ante posibles pérdidas radioactivas en el interior de la vasija.

Sistemas de ITER

Hay una serie de sistemas que son necesarios para lograr tener plasma en el interior del reactor y para el correcto funcionamiento de los componentes de ITER. Estos sistemas son:

- Sistema de refrigeración, que extrae la energía depositada por los neutrones y por radiación en los materiales y componentes alrededor del plasma. Utiliza agua como refrigerante.
- Sistema de criogenia que, utilizando helio, permite mantener los imanes a temperaturas de $-268,5^{\circ}\text{C}$ garantizando el funcionamiento

superconductor de sus bobinas, además de suministrar el helio necesario para el sistema de alto vacío de la vasija y el criostato.

- Sistema de calentamiento del plasma, que utilizará sistemas de radiofrecuencia y la inyección de partículas de alta energía.
- Sistema de combustible, que permite el suministro continuo de deuterio y tritio al plasma, la eliminación de las impurezas del gas y la extracción de tritio generado en las paredes del reactor para su reutilización como combustible.
- Sistema eléctrico, que garantiza el suministro estacionario de potencia a todos los demás sistemas pero que, además, permite el suministro pulsado de potencia necesario para el sistema magnético de confinamiento y algunos de los subsistemas de calentamiento del plasma.
- Sistema de mantenimiento remoto que permite de forma automática y mediante robots la extracción, el mantenimiento, la reparación y la reposición de los componentes del interior del reactor.
- Sistema de diagnóstico que permite monitorizar los parámetros característicos del plasma en todo momento.
- Sistema de control que, tomando la información del sistema de diagnóstico, permite el control y una operación segura del reactor.

Existen, como es lógico, muchos otros sistemas auxiliares necesarios para el funcionamiento de ITER, como lo son aquellos para el suministro de gases (aire comprimido, nitrógeno, etc) y fluidos, el sistema de drenaje, los de protección contra incendios, ventilación, etc.

1.4 Aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida

El desarrollo de materiales estructurales es uno de los aspectos clave para la realización del futuro reactor de fusión. En particular, son de gran interés aquellos materiales que presenten bajo potencial de activación, alta temperatura de operación, una buena resistencia a la corrosión y una baja sensibilidad a la radiación neutrónica (17). Entre estos materiales se encuentran los aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida que, debido a su composición química, se espera presenten, después de la operación de la planta, periodos de desactivación mucho más rápidos que los materiales estructurales utilizados en los reactores de agua ligera. Esta característica es de especial importancia desde el punto de vista de los residuos radiactivos que se generarán, ya que la mayor parte de radiactividad provendrá de los materiales estructurales. Además, en el desarrollo de estos materiales tienen también especial relevancia los criterios de seguridad y medioambientales.

Los aceros inoxidable austeníticos fueron los primeros materiales estructurales considerados para su aplicación en los reactores de fusión. También se consideraron superaleaciones y metales refractarios con el objetivo de alcanzar temperaturas de operación iguales o mayores que 700°C. Los aceros ferríticos/martensíticos no se tuvieron en cuenta originalmente por temor a posibles complicaciones causadas por la interacción de un material ferromagnético con el campo magnético del reactor. Estos aceros fueron considerados posteriormente después de realizar unos cálculos preliminares (18), que indicaban que los posibles problemas de interacción con el campo magnético que pudiera generar el material podrían solventarse en el diseño del reactor. En la selección de estos materiales, además de los criterios de baja activación, se evaluaron otros aspectos de especial relevancia, como sus

propiedades físicas y mecánicas, así como la tecnología de producción y procesado.

Como resultado de las investigaciones realizadas durante los últimos 25 años, muchos de los metales refractarios se eliminaron para su uso como material estructural de la primera pared y del “blanket” del futuro reactor de fusión. Las principales razones fueron sus inadecuadas propiedades físicas o mecánicas, además de no cumplir los criterios de activación reducida. Los aceros inoxidables austeníticos se consideraron también inadecuados para su aplicación en fusión debido a que presentan hinchamiento producido por He (“swelling”) y altas tensiones térmicas. En la actualidad, los materiales candidatos más viables a ser utilizados en los componentes estructurales del futuro reactor de fusión son los aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida.

1.4.1 Etapas tecnológicas de los aceros ferríticos/martensíticos para fusión

Inicialmente, la selección de materiales para los reactores de fusión se realizó basándose en la experiencia adquirida en los materiales estructurales utilizados en los reactores de agua ligera y en los reactores rápidos. A finales de la década de los 70 se seleccionaron como principales candidatos los aceros ferríticos/martensíticos Cr-Mo comerciales, debido a que sus propiedades metalúrgicas y su tecnología de producción y procesado estaban bien establecidas por su aplicación durante décadas tanto en el mundo nuclear como en las plantas convencionales de generación de energía. Entre ellos se incluían el acero HT9 y el modificado 9Cr-1Mo (T/P91) en EEUU, los denominados JMFS en Japón, el acero 12Cr-1.6Mo (1KH12M2S2) en Rusia y los aceros FV448, DIN 1.4914, EM12 en Europa (19,20).

En una siguiente etapa dentro del proyecto de fusión nuclear, se desarrolló una aleación como alternativa para los componentes estructurales de NET (“Next European Torus”) denominada MANET I (Martensita para NET) (19). Las propiedades y la composición (excepto por incrementos en la concentración de B, N y Zr) de MANET I fueron comparables a las de la aleación DIN 1.4914. Posteriormente se desarrolló una versión mejorada de esta aleación denominada MANET II, con contenido reducido en C, Al y Zr, que presentaba superiores propiedades de tenacidad y fluencia que el MANET I (21).

La mayoría de los primeros trabajos llevados a cabo en estas aleaciones tenían como propósito el conseguir en estos aceros las propiedades metalúrgicas de las aleaciones Cr-Mo comerciales mediante tratamientos térmicos. Sin embargo, no se tomaron en consideración aspectos como la activación de estos materiales como consecuencia de la irradiación neutrónica. Por este motivo nace, a mediados de los años 1980, una línea especial de desarrollo de aleaciones de activación reducida en el campo de la tecnología nuclear cuyo objetivo fundamental era conseguir, mediante un exhaustivo control de los elementos de aleación y de su concentración, materiales cuyos periodos de desactivación no sean superiores a cien años. Para ello se sustituyen elementos de aleación no deseables, desde el punto de vista radiológico, por otros más benignos, pero siempre conservando el material las propiedades mecánicas requeridas para su aplicación en el reactor. Con este objetivo se sustituyó el Mo por W, el Nb por el Ta y se eliminó el Ni.

Basándose en el criterio de activación reducida, se iniciaron varios programas internacionales coordinados por la IEA (Agencia Internacional de la Energía) para producir aceros de activación reducida. La composición básica de estas

aleaciones investigadas en Europa (12, 22-24), EEUU (11, 15, 25-27) y Japón (13, 14, 28, 29), está reflejada en la tabla 1.1.

CEC	EEUU	Japón
9Cr-W-V-Ta-N	2-9Cr-V	2-15Cr-W
12Cr-W-V-Ta-N	2-9Cr-W	2-3Cr-W-V-Ta
9Cr-W-V-Mn-Ti	2-12Cr-W-V	7-9Cr-W-V-Ta (F-82H mod y JLF)
9-10Cr-W-V-Ta-Ti-Ce (Optifer)	9Cr-W-Mn	11Cr-W-V-Ta
9Cr-W-Ta (LA12TaC)	9Cr-V-Mn	
9Cr-W-V-Ta (Eurofer'97)	12Cr-W-Mn	
	12Cr-V-Mn	

Tabla 1.1: Composición básica de los aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida.

Las investigaciones realizadas en todos los materiales mencionados mostraron que los aceros que presentaban una mejor combinación de propiedades de resistencia, tenacidad y resistencia al daño por irradiación son los que se recogen en la tabla 1.2. La aleación Eurofer'97 merece una especial atención ya que ha sido estudiada recientemente dentro del proyecto Europeo "European Fusion Development Agreement (EFDA): Tritium Breeding and Materials-Materials Development" y ha sido seleccionada para ser ensayada en los módulos de ITER (30).

Programa	Material	C	Cr	W	V	Ta	Nb	Si	Mn	N	B
CEC	LA12TaLC	0.09	8.9	0.8	0.40	0.10	<0.01	0.09	0.03	0.02	
	Eurofer'97	0.10	8.8	1.1	0.20	0.13	<0.01	0.040	0.47	0.022	<0.0010
Japón	F82H	0.10	8.0	2.0	0.20	0.04	<0.01	0.20	0.50	<0.01	0.003
	JLF-1	0.10	9.0	2.0	0.20	0.07	<0.01	0.08	0.45	0.05	
EEUU	9Cr-2WVTa	0.10	9.0	2.0	0.25	0.07	<0.01	0.30	0.40		

Tabla 1.2: Composición nominal (% peso) de los aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida que presentan una buena combinación de propiedades.

Las especificaciones de la composición de estas aleaciones de activación reducida se basaron en los cálculos de las actividades de cada uno de los elementos de aleación. Como consecuencia, algunos elementos fueron eliminados o se limitó su contenido. Además se definió nuevamente la concentración máxima de todos los elementos radiológicamente indeseables, que en algunos elementos como el Nb se encuentran en rangos inferiores a las ppm. Estos valores de concentración tan pequeños suponen un gran desarrollo tecnológico en el proceso de fabricación de este tipo de aceros, ya que todavía no se ha conseguido reducir en muchos casos la concentración de los elementos críticos de alta activación hasta los niveles deseados (figura 1.5) (31). Esta figura muestra los contenidos reales de las aleaciones Optifer, F-82H-mod. y la aleación Eurofer'97. Sin embargo, lo que sí parece claro es que ha habido un gran avance, especialmente en el caso de uno de los elementos más críticos como es el Nb. Se ha conseguido reducir sus niveles desde 100-200 ppm en las primeras versiones de las aleaciones Optifer (1993) hasta 1-5 ppm en el caso de la aleación Optifer-X (1999) y F-82H mod.

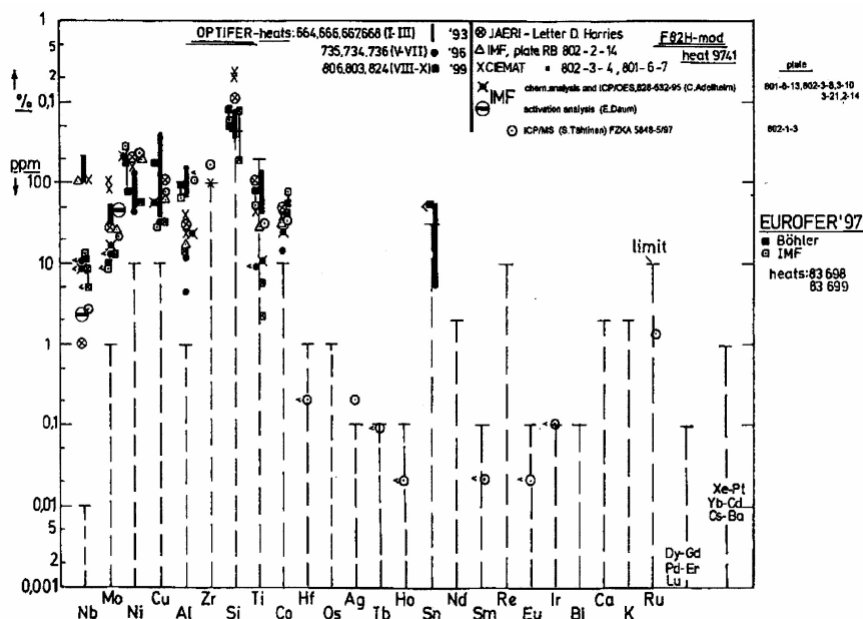


Figura 1.5: Niveles de los elementos radiológicamente indeseables en los aceros de activación reducida (Ref. 31).

La diferencia entre la composición química ideal y la realidad puede verse claramente cuando se representa la tasa de dosis en contacto de radiación γ en función del tiempo después de irradiación (figura 1.6). En esta gráfica se observa el diferente comportamiento entre el Eurofer de referencia con la composición química deseada para esta aleación y el Eurofer'97 real, es decir, el que se ha producido. En esta gráfica también puede observarse la influencia dominante que tiene el contenido en Nb cuando se compara la curva de decaimiento de la actividad del F-82H mod. (Nb 1-2 ppm) y la del Eurofer'97 con contenidos en Nb entre 10-15 ppm. Por otra parte, esta figura también pone de manifiesto el gran avance que se ha realizado referente a los residuos radiactivos desde MANET-II, considerado como residuo de alta actividad, hasta las aleaciones Eurofer'97 y F-82H mod. consideradas residuos de actividad reducida.

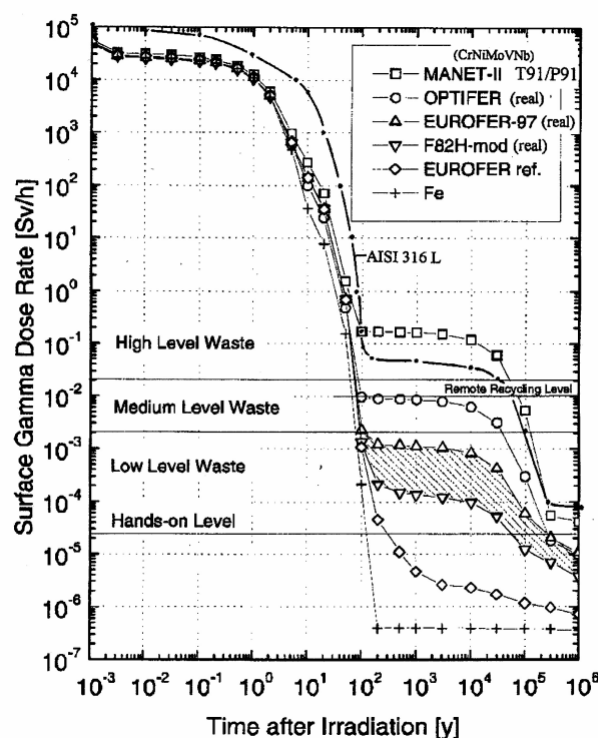


Figura 1.6: *Curvas de decaimiento de la actividad de diferentes aceros de activación reducida (Ref. 31).*

1.4.2 Características metalúrgicas de los aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida

Los aceros ferríticos/martensíticos que puedan ser utilizados como materiales estructurales de la primera pared y del “blanket” del futuro reactor de fusión deben cumplir las siguientes características metalúrgicas:

- El acero debe ser templeable por enfriamiento al aire desde la temperatura de austenitización, para obtener a temperatura ambiente un acero completamente martensítico, libre de ferrita δ . Para asegurar esta transformación martensítica es necesario que el acero contenga carbono y que exista un buen balance entre los elementos alfégenos y gammágenos.
- Tienen que poseer una adecuada resistencia a la corrosión. Esta propiedad se logra principalmente con adiciones de Cr y con pequeñas adiciones de Si. El Ni en estos materiales debe eliminarse por sus características radiológicas (períodos de desactivación muy largos).
- Deben poseer una gran estabilidad a alta temperatura mediante la formación de carburos estables durante el revenido. La precipitación de estos carburos estables requiere que se le añadan al acero elementos como el W y/o V, en sustitución de elementos tales como el Mo que presenta períodos de desactivación muy prolongados.
- Es necesario que se añadan como elementos de aleación algún elemento cuya propiedad fundamental desde el punto de vista metalúrgico sea la de afinante de grano, para evitar que se produzca un excesivo crecimiento del grano austenítico durante el tratamiento térmico de solubilización. Para satisfacer este objetivo elementos tales como V, Ti y Ta cumplen con el mencionado requerimiento. El Nb también es otro elemento que posee la característica de afinar el grano, sin embargo en el

caso de este tipo de aceros no es posible su utilización debido a sus propiedades radiológicas como hemos visto con anterioridad.

- Otro requerimiento consiste en la adición de Mn para que se combine con alguna impureza de S, siendo esta una de las impurezas cuya concentración debe ser estrictamente controlada porque las inclusiones de MnS pueden causar fragilización.

Examinada esta lista de requerimientos y los rangos de composición de los aceros martensíticos comerciales y los experimentales, puede decirse que los elementos básicos para estas aleaciones martensíticas de activación reducida son: Fe, Cr, C, W, V, Ta y Mn. El rango de composición de estos elementos, junto con una breve descripción de sus características metalúrgicas, están resumidos en la tabla 1.3.

Elementos	Rango de composición en los aceros martensíticos (%)	Composición específica para los aceros de activación reducida (%)	Aspectos metalúrgicos
Fe	85-90	87.4	Material base
Cr	7.0-12	9.0	Resistencia a la oxidación y capacidad para el temple
C	0.05-0.15	0.1	Esencial para el temple y la formación de carburos
W	0.5-2	1.0-2.0	Precipitación de carburos estables a alta temperatura
V	0.15-0.4	0.15-0.2	Formador de carburos a alta temperatura
Ta	0.02-0.1	0.1	Afinante de grano
Mn	0.15-1.0	0.5	Capacidad para el temple y formador de inclusiones de MnS

Tabla 1.3: *Composición básica de los aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida.*

Hay que mencionar que dentro del desarrollo de este tipo de materiales de activación reducida, se ha ido optimizando en cada aleación su composición

química para obtener materiales con un buen balance de propiedades metalúrgicas.

El continuo desarrollo de este tipo de materiales experimentales para su aplicación en el futuro reactor de fusión ha supuesto realizar extensos estudios de sus propiedades, tanto microestructurales como mecánicas, en los materiales sin irradiar para poder entender posteriormente los efectos que sufrirán bajo irradiación en las condiciones de operación. El Ciemat ha participado en las investigaciones de diferentes aleaciones Optifer, del acero F-82H-mod y del acero Eurofer'97, siendo la caracterización metalúrgica de estas dos últimas aleaciones el objeto de esta Tesis.

1.4.3 Estabilidad térmica

Como ya se ha comentado previamente, las temperaturas de operación a las que van a estar sometidos los materiales estructurales del futuro reactor de fusión están comprendidas entre 250°C y 550°C, lo que puede dar lugar a lo que se conoce como fragilización térmica.

Es conocido que los aceros ferríticos/martensíticos comerciales experimentan envejecimiento térmico con ó sin la aplicación de una carga (fluencia térmica) en el rango de temperaturas entre 450°C-550°C. Este fenómeno da lugar a cambios microestructurales, entre los que se encuentra la precipitación de nuevas fases, que pueden afectar significativamente a sus propiedades mecánicas (resistencia mecánica, resiliencia, tenacidad de fractura, etc..) y a una pérdida considerable de su resistencia a fluencia.

Precipitación

Los estudios de la precipitación de fases que se presentan a continuación provienen, en la mayoría de los casos, de los datos existentes en la bibliografía para los aceros 9-12% Cr convencionales conteniendo V, Nb, Mo y/o W (32-41) y algunos de los predecesores del acero de activación reducida F-82H mod como son el F-82H y el F-82 sin Ta (42-44).

En este tipo de aceros el carburo principal y más estable es el $M_{23}C_6$. Sin embargo, durante los tratamientos iniciales de normalizado y de revenido se pueden formar cantidades variables de otro tipo de carburos, nitruros y carbonitruros (tabla 1.4). Durante el envejecimiento térmico o deformación a fluencia se puede producir crecimiento de los precipitados, coalescencia de los mismos y/o formación de nuevas fases. La extensión en la que estos procesos tiene lugar depende de la composición del acero, de la temperatura, del tiempo y, en el caso de fluencia térmica, de la carga aplicada.

Tipo de precipitado	Composición típica	Distribución de los precipitados
$M_{23}C_6$	$(Cr_{16}Fe_6Mo)C_6$ $(Cr_4Fe_{12}Mo_4Si_2WV)C_6$	Partículas precipitadas en los límites de grano de la austenita primaria, en los límites de las placas de martensita y en el interior de las placas.
MX	NbC, NbN, VN, (CrV)N, Nb(C,N) y (NbV)C	Partículas precipitadas en los límites de las placas de martensita y en el interior de las mismas.
M_2X	Cr_2N , Mo_2C y W_2C	Partículas del tipo Mo_2C precipitadas en los límites de grano de la austenita primaria, en los límites de las placas de martensita y en el interior de las placas. Partículas del tipo Cr_2N precipitadas en los límites de las placas de martensita. Partículas del tipo W_2C precipitadas en el interior de las placas.

Tabla 1.4: Tipos de fases presentes en los aceros 9-12% Cr después de los tratamientos de normalizado y de revenido.

Los precipitados tipo M_2X presentes en este tipo de aceros son gradualmente reemplazados durante prolongados periodos de tiempo a elevada temperatura o por efecto de la fluencia térmica por partículas del tipo MX, fase-Z ((CrVNb)N) y fases de Laves. Estas fases son los principales precipitados que se forman en el rango de temperaturas comprendido entre 450°C y 650°C en los aceros que contienen Mo (Fe_2Mo), W (Fe_2W) y Mo+W ($Fe_2(Mo, W)$), incrementando su densidad a medida que los contenidos de Mo y W en la aleación son mayores. En los aceros 9-12% Cr completamente martensíticos su velocidad de precipitación es relativamente baja y generalmente se nuclean asociadas a otras fases ya existentes en el material. Se ha observado que están asociadas a los precipitados aciculares tipo M_2X en el interior de las placas de martensita y a los carburos $M_{23}C_6$ precipitados en los límites de grano de la austenita primaria y en los límites de las placas de martensita (33). Con respecto a esta fase, también se ha observado que pequeñas cantidades de Si en la composición del acero favorecen su formación (45, 46), mientras que pequeñas adiciones de Ta retardan su precipitación en los aceros Fe-Cr-W (42).

Otra de las fases detectadas en aceros 12%Cr-4%Mo y 12%Cr-6%Mn (47-49) después de envejecimientos térmicos entre 400°C y 520°C hasta 5000 h de duración es la fase chi (χ). Esta fase puede incorporar carbono y se la considera como un carburo ($M_{18}C$) o puede comportarse como un compuesto intermetálico del tipo $Fe_{35}Cr_{12}Mo_{10}$.

Envejecimientos durante largos periodos de tiempo en el rango de temperaturas comprendido entre 400°C y 500°C pueden dar lugar a la precipitación de partículas coherentes de la fase α' (ferrita rica en Cr), que origina una pérdida considerable de ductilidad en los materiales. Este

fenómeno es lo que se conoce como fragilización a 475°C. Sin embargo, no se conoce que se formen en aceros completamente martensíticos con contenidos en Cr iguales o inferiores al 12% (50,51). Por otra parte, se ha observado la formación de carburos tipo M_6C de naturaleza frágil en aceros con contenidos en Cr del 9 al 12% ensayados en fluencia a 550°C durante largos periodos de tiempo (52-54).

Otro de los cambios microestructurales que se producen como consecuencia del envejecimiento térmico y la fluencia térmica en los aceros 9-12% Cr que contienen V, Nb, Mo y/o W, es la sustitución de las placas de martensita originales por una estructura en subgranos (40). Esta sustitución se puede producir parcialmente por efecto del envejecimiento, mientras que llega a ser completa en el caso de que el material esté sometido a fluencia.

1.4.4 Propiedades mecánicas

Como consecuencia de los cambios microestructurales que se pueden producir por efecto del envejecimiento térmico, las propiedades mecánicas de los aceros 9-12%Cr pueden modificarse dando lugar a una reducción de sus características mecánicas originales.

Propiedades de Tracción

En general, en los aceros 9% Cr con una matriz completamente martensítica (33, 46, 55, 56,), no se han observado variaciones significativas en la resistencia mecánica, límite elástico y ductilidad después de envejecimientos térmicos entre 480°C y 600°C durante periodos de hasta 50.000 h.

Propiedades de impacto

El envejecimiento térmico en los aceros 9-12% Cr (32, 56) produce incrementos en la temperatura de transición frágil-dúctil (DBTT) y reducción de la energía en la zona dúctil (“upper shelf”). La magnitud en la que se producen estas variaciones depende de la composición y de la microestructura inicial del material, así como de la temperatura y del tiempo de envejecimiento térmico, que inducen cambios microestructurales y cambios locales de la composición. Como ejemplo, en la tabla 1.5 se muestra el incremento del DBTT por efecto del envejecimiento térmico en algunos aceros 9-12% Cr en función del contenido en P y en Si.

Acero	Contenido en P (%)	Tª envejecimiento (°C)	Tiempo de envejecimiento (h)	DBTT	Ref.
HT9 (12Cr-1MoVW)	0.015	550	1000	30-50	57
	0.018	500	10000	10	42
		550	10000	10	
		600	10000	15-20	
		650	10000	50	
T91(9cr-1MoVNb)	0.010 (0.11% Si)	482	10000	50	56
		538	25000	70	
		593	25000	60	
		649	1200	25	
		704	50000	30-35	
	0.010 (0.40% Si)	482	50000	30-35	56
		538	25000	60	
		593	25000	45	
		649	1200	35	
		704	50000	20-25	
	0.006	500	10000	20	42
		550	10000	40	
		600	10000	75-80	
		650	10000	10	
F-82H	0.005	500	10000	5	42
		550	10000	35	
		600	10000	60	
		650	10000	90	
F82(8Cr-2WV)	0.003	500	10000	15	42
		550	10000	60	
		600	10000	60	
		650	10000	105	
9-12Cr-2W	<0.002	600	1000	20-25	58

Tabla 1.5: Efecto del envejecimiento térmico en el incremento del DBTT de algunos aceros 9-12% Cr.

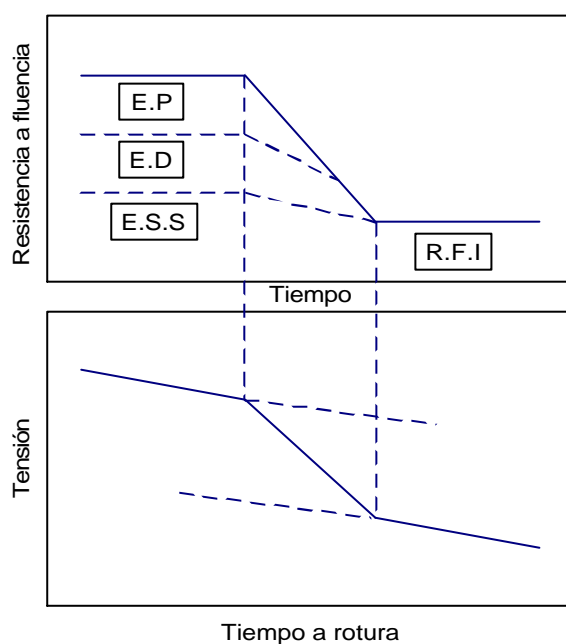
Como puede verse en la tabla, una de las variaciones más significativas del DBTT ocurre en los aceros de activación reducida F-82H y F-82, predecesores del acero F-82H-mod, cuyo envejecimiento térmico a 650°C durante 10000 h ha producido incrementos del DBTT de 90°C y 105°C respectivamente, debido a la formación de fases de Laves durante el envejecimiento térmico.

Propiedades de fluencia

La resistencia a la fluencia de los aceros martensíticos 9-12% Cr está determinada por los elementos endurecedores de la solución sólida que contengan, Cr, Mo y/o W, y de su concentración, y por las fases secundarias que tengan precipitadas, las cuales contribuyen a lo que se denomina endurecimiento por precipitación. Entre estas fases se encuentran los precipitados tipo MX, previamente descritos, cuya precipitación de forma dispersa por la matriz martensítica durante el revenido contribuye a incrementar la resistencia a fluencia en este tipo de aceros. El endurecimiento por precipitación también se puede producir mientras el material está sometido a fluencia produciéndose la formación de partículas de VN y Nb(CN) (39, 59).

En las curvas de tensión frente a tiempo de rotura para la misma temperatura de ensayo, la mayoría de los aceros con un contenido en Cr igual o menor que el 13% muestran cambios de pendiente o inflexiones. Estas inflexiones se manifiestan en una rápida reducción de la resistencia a fluencia acompañada de un incremento de los valores de ductilidad. Este comportamiento fue reportado en 1960 (60,61) y se le denomina comportamiento sigmoidal (figura 1.7), siendo indicativo de un cambio en el mecanismo de deformación a fluencia, es decir, el desarrollo microestructural que tiene lugar durante los ensayos de fluencia a una misma temperatura de ensayo puede variar significativamente en función

de la carga aplicada, dando lugar a una pérdida considerable de resistencia a fluencia. Este comportamiento sigmoideal es dependiente de la composición del acero, del tratamiento térmico inicial, de la temperatura y de la carga aplicada. En general, estas inflexiones suelen ocurrir a tiempos más cortos y a tensiones mas bajas a medida que se incrementa la temperatura de ensayo. Entre los cambios microestructurales que pueden originar el cambio en el mecanismo de deformación se encuentran: el ablandamiento progresivo de la matriz martensítica como consecuencia de la disminución de la densidad de dislocaciones, el crecimiento y coalescencia de los carburos $M_{23}C_6$, la formación de nuevas fases como son la fase Z, las fases de Laves y los carburos tipo M_6C , y por último la disolución de las partículas M_2X .



E.P: Endurecimiento por precipitación.

E.D: Endurecimiento por deformación.

E.S.S: Endurecimiento de la solución sólida

R.F.I: Resistencia a fluencia inherente.

Figura 1.7: Ilustración esquemática del comportamiento sigmoideal y la resistencia a fluencia inherente que pueden presentar los aceros 9-12%Cr sometidos a fluencia .

Otro de los comportamientos observados en este tipo de aceros es lo que se denomina resistencia a fluencia inherente “Inherent Creep Strength” (ICS) (62),

que puede ser alcanzado después de un largo periodo de deformación a elevada temperatura como consecuencia de una evolución progresiva de su microestructura (figura 1.7). Después de un largo periodo en servicio, los efectos endurecedores que dependen de su microestructura (como es el endurecimiento por precipitación) desaparecen y la resistencia a fluencia decrece hacia un valor constante, independientemente del tiempo y de su microestructura (figura 1.7). Para los aceros Cr-Mo con contenidos en Cr comprendidos entre el 1 y el 12%, la resistencia a fluencia decrece hasta un nivel común a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo de ensayo (63). La resistencia a fluencia inherente viene determinada por la composición del acero, especialmente por el contenido en Mo y W (62, 64).

1.5 Efectos de la irradiación en los materiales estructurales

Como se ha descrito en la sección 1.1, la reacción de fusión va a generar neutrones de alta energía (14,1 MeV). Gran parte de estos neutrones serán absorbidos por los materiales estructurales, los aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida, produciendo lo que se conoce en el mundo nuclear como daño por irradiación. Este fenómeno produce cambios en la microestructura de los materiales que pueden degradar de manera significativa las propiedades mecánicas de los mismos.

El daño por irradiación causado por partículas de alta energía ocurre cuando estas partículas chocan con el material. Este choque produce un desplazamiento de los átomos de sus posiciones de equilibrio generándose vacantes e intersticiales, como puede observarse en la figura 1.8. Estos átomos desplazados, a su vez, transfieren energía a los átomos que se encuentran alrededor de ellos, desplazándolos también de sus posiciones de equilibrio,

causando lo que se denomina cascada de desplazamientos. La unidad con la que se mide el daño por irradiación es el dpa (desplazamiento por átomo), que indica el número de veces que un átomo es desplazado de su posición de equilibrio.

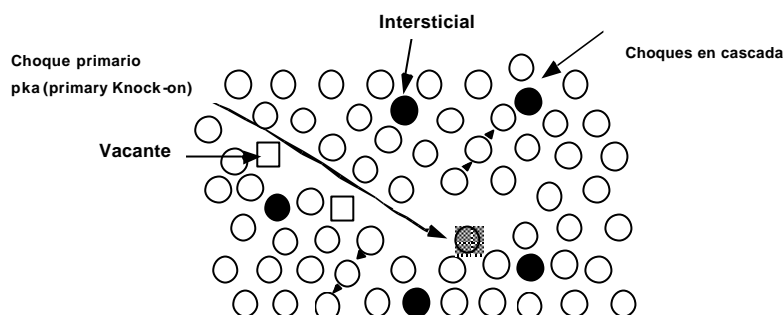


Figura 1.8: Esquema de los procesos básicos que produce la irradiación en los materiales.

Un exceso de vacantes en la microestructura de un material puede originar lo que se denomina “void swelling” (hinchamiento por formación de huecos), que en algunas aleaciones da lugar a cambios de dimensiones. Este fenómeno tiene un máximo alrededor de los 400°C pero, en los aceros ferríticos/martensíticos, el “swelling” es relativamente bajo comparado con otros materiales estructurales de aplicación nuclear. Este tipo de daño no se espera que sea un factor que limite el uso de los aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida.

Además, durante la irradiación, el movimiento de vacantes e intersticiales puede producir cambios en la estructura de los precipitados y en su composición. La evolución de los precipitados en los aceros 9-12% Cr (65,66) durante la irradiación está determinada por los siguientes factores:

- Estabilidad bajo irradiación de las fases secundarias formadas durante los tratamientos de normalizado y de revenido.

- Modificación de los precipitados formados durante tratamientos térmicos de envejecimiento.
- Formación de nuevas fases de no-equilibrio.

Existe, además, otro proceso que afecta a cambios en la microquímica en borde de grano conocido como segregación inducida por irradiación (“Radiation Induced Segregation”, RIS).

La mayoría de los estudios referentes a la estabilidad de los precipitados durante la irradiación provienen de investigaciones realizadas en aceros 9-12%Cr convencionales (18, 67-70). Básicamente los precipitados que se pueden formar son los mismos que los descritos en la sección 1.3.3 referente a la estabilidad térmica. Sin embargo, hay que destacar que las fases de Laves, que precipitan en este tipo de aceros de forma extensa durante tratamientos térmicos de envejecimiento, no siempre se forman durante irradiación.

Por otro lado, a medida que la fluencia neutrónica aumenta, las vacantes e intersticiales producidas se pueden aglomerar como bucles de dislocaciones causando un endurecimiento, medido como un aumento de la resistencia mecánica y una disminución de la ductilidad. Este endurecimiento junto con los cambios de los precipitados producidos durante la irradiación provoca, además, un desplazamiento de la temperatura de transición frágil-dúctil lo que se traduce en una fragilización del material.

Para finalizar, hay que destacar que en la actualidad todos los estudios de los efectos de la irradiación en aceros de activación reducida se están realizando en reactores experimentales o en reactores de fisión nuclear, que en ninguno de los

casos cubre el espectro de irradiación del futuro reactor de fusión nuclear en los que se producirá un daño por irradiación en los materiales de hasta 150 dpa.

1.6 El Proyecto IFMIF

Como se ha mencionado en la sección anterior, no existe ningún sistema que genere neutrones de 14,1 MeV para evaluar el daño que producen en los materiales estructurales (~ 150 dpa). Por ello está previsto el diseño y construcción de una fuente de neutrones especialmente adaptada a las necesidades de fusión, conocida como IFMIF (“International Fusion Materials Irradiation Facility”) (71), figura 1.9, cuyos principales objetivos se centran en la cualificación final de los materiales y componentes necesarios para el reactor DEMO. Con esta fuente de neutrones se pretende simular el comportamiento de los materiales que se van a utilizar en las condiciones de un reactor de fusión. Esto impone una serie de condiciones al diseño de la fuente que se resumen a continuación:

- El espectro de neutrones debe ser parecido al de un reactor de fusión, ya que el efecto de la radiación neutrónica sobre los materiales depende críticamente de la energía de los neutrones.
- El espectro de energías de los átomos desplazados es importante, ya que el tipo de defectos que introducen en el material es diferente según su energía.
- La fuente de radiación debe ser continua, dado que no está claro si el efecto de la radiación de una fuente pulsada es equivalente al de una continua.
- La fuente debe ser capaz de llegar a dosis del orden de 150 dpa en unos pocos años y en un volumen de irradiación significativo. Esto significa

que son necesarios altos flujos de neutrones (del orden de $5 \cdot 10^{17}$ n/m²s) y una máquina con una tasa de disponibilidad muy alta (del orden del 70%). Además, debe permitir el acceso a la zona de irradiación ya que, en algunos casos, es necesario el control de la temperatura y la atmósfera, así como realizar medidas y experimentos in-situ.

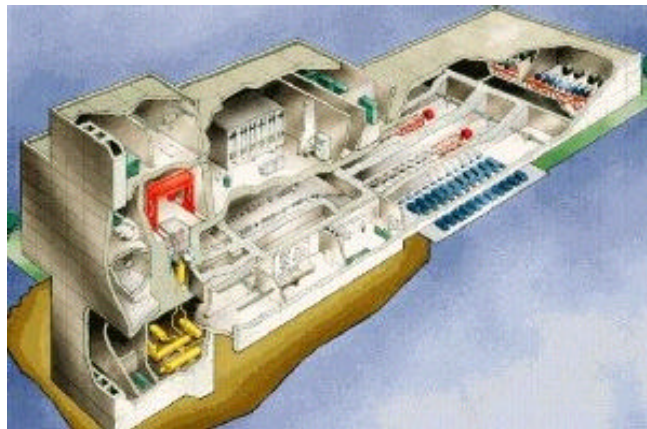


Figura 1.9: *Vista tridimensional de la fuente de neutrones IFMIF. Ref .71*

IFMIF consiste esencialmente en un doble acelerador de deuterones que incidirán sobre un blanco de Li líquido. Mediante reacciones nucleares se generará un espectro neutrónico de las características deseadas para la mayor parte de los materiales de interés (72-74). La instalación está compuesta por tres áreas principales y dos áreas secundarias. Las áreas principales son el conjunto de los dos aceleradores, la zona del blanco y la zona de irradiación. Las áreas secundarias son las celdas calientes para el análisis de las muestras después de la irradiación y el conjunto de instalaciones convencionales de la planta.

Para finalizar, IFMIF es el principal elemento del camino crítico que es necesario recorrer para poder construir un reactor de fusión termonuclear comercial. El proyecto IFMIF se encuentra actualmente en una fase de diseño

suficientemente avanzada como para poder empezar a considerar la realización de un diseño de ingeniería detallado y la construcción de algunos prototipos que permitan probar los desarrollos tecnológicos más importantes de la instalación (75), lo que permitiría su construcción y puesta en marcha en un periodo de unos 10-15 años.

1.7 Aceros de activación reducida endurecidos por dispersión de óxidos

Dentro de la Unión Europea, los diseños del “blanket” del reactor de fusión se están desarrollando principalmente en base a dos conceptos; el denominado “helium cooled pebble bed” (HCPB) y el “helium cooled lithium lead” (HCLL) (76). Para ambos “blankets” se están discutiendo diferentes diseños conceptuales en función de la temperatura de operación del reactor, y por supuesto, del material estructural a utilizar. Para temperaturas de operación entre 250°C y 550°C se han considerado como materiales estructurales del “blanket” los aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida, concretamente el denominado Eurofer’97. Sin embargo, las continuas investigaciones efectuadas en el campo del diseño del “blanket” y en el de los materiales muestran que para aumentar la eficiencia y seguridad del reactor es necesario incrementar su temperatura de operación, utilizando para ello versiones del “blanket” avanzadas (“dual-coolant blanket”) (77), cuyo rango de temperaturas estaría entre 250° y 650°C (figura 1.10). Este incremento en 100°C de la temperatura de operación supone la utilización de materiales estructurales con mejores características de resistencia a elevadas temperaturas que los aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida considerados hasta el momento. Con estos nuevos requerimientos, los programas de materiales para fusión contemplan actualmente el diseño y desarrollo de aceros de activación reducida

endurecidos por dispersión de óxidos (ODS). Estos materiales son aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida atomizados a los cuales se les añaden partículas de Y_2O_3 dispersas por la matriz mediante aleado mecánico, siendo posteriormente compactados por presión isostática en caliente, HIP (“Hot Isostatic Pressure”).

La resistencia de estos materiales a alta temperatura reside en la baja reactividad de las partículas dispersas con la matriz junto con la gran estabilidad de dichas partículas con la temperatura. El empleo de óxidos dispersos en la matriz requiere rutas de fabricación alternativas a las convencionales debido a que es muy difícil dispersar las partículas uniformemente mediante su incorporación en el metal fundido. La alternativa es la fabricación del material por vía pulvimetalúrgica.

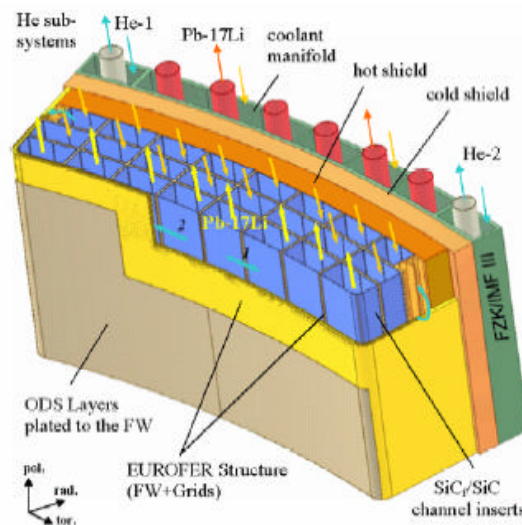


Figura 1.10: Vista Isométrica de un módulo del “dual-coolant blanket”. Ref. 79.

Por último, mencionar que el Ciemat participa dentro los programas de fusión europeos en el desarrollo y cualificación de este nuevo tipo de materiales de activación reducida para su aplicación en diseños de “blanket” avanzados, cuya temperatura máxima de operación será de 650°C.

1.8 Referencias

1. International Energy Agency. Key world Energy Statistics from the IEA. Paris 2002.
2. R. D. Gill. *Plasma Physics and Nuclear Fusion Research*. Academic Press. London. 1981.
3. K. Miyamoto. *Plasma Physics for Nuclear Fusion*. MIT Press. Cambridge, Mass. USA. 1980.
4. M. Keilhacker. High fusion performance from deuterium-tritium plasma in JET. *Nuclear Fusion*, 39 (2).
5. J. Jacquinot. The JET Joint undertaking: Scientific Advances and Future Challenges. JET.P(93) 89. Octubre 1993.
6. ITER Conceptual Design Report. ITER DS-18. IAEA. Viena 1991.
7. Detail of the ITER Outline Design Report. ITER TAC-4-04. 4th TAC Meeting. San Diego Joint Working Site. Enero 1994.
8. G.J. Butterworth y O.N. Jarvis. *Journal of Nuclear Materials*, 122-123 (1984), 982.
9. N.M. Ghoniem, A. Shabaik y M.Z. Youssef. *Proceedings of Topical conference on Ferritic Steels for use in Nuclear Energy Technologies*, eds, J. W. Davis y D.J. Michel (The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA), 1984, 201.
10. R.L. Klueh y E.E. Bloom, *Nuclear Engineering and Design/Fusion*, 2 (1985), 383.
11. D.S. Gelles, *Optimizing materials for nuclear applications*, eds, F.R. Garner, D.S. Gelles and F.W. Wiffen (The Metallurgical Society, Warrendale, PA), 1985, 63.
12. D. Dulieu, K.W. Tupholme y G.J. Butterworth, *Journal of Nuclear Materials*, 141-143 (1986), 1097.
13. M. Tamura, H. Hayakawa, M. Tanimura, A. Hishinuma, T. Kondo, *Journal of Nuclear Materials*, 141-143 (1986), 1067.
14. T. Noda, F. Abe H. Araki y M. Okada. *Journal of Nuclear Materials*, 141-143 (1986), 1102.
15. C.Y. Hsu y T.A. Lechtemberg, *Journal of Nuclear Materials*, 141-143 (1986), 1107.

16. R. Ayman et al. ITER-FEAT. The future International Burning Plasma Experiment-overview. IAEA Fusion Energy Conference. Sorrento, Italia, 4-10. Octubre 2000.
17. M. Rieth, M. Schirra, A. Falkenstein, P. Graf, S. Heger, H. Kempe, R. Lindau, H. Zimmermann. Informe Técnico FZKA nº 6911, Octubre 2003.
18. R. L. Klueh, D.R. Harries. *ASTM Stock number: MONO 3* (2001).
19. D.R. Harries, *Radiation Effects*, 101 (1987), 3.
20. D.R. Harries: Topical Conference on Ferritic Alloys for use in Nuclear Energy Technologies, eds, J.W. Davis and D.J. Michel. Met. Soc. AIME, Warrendale, PA (1984) 141.
21. K. Ehrlich, D.R. Harries, A. Möslang. Informe Técnico FZKA nº 5626, Febrero 1997.
22. K.W. Tupholme, D.Dulieu y G.J. Butterworth, *Journal of Nuclear Materials*, 155-157 (1988), 650.
23. K.W. Tupholme, D. Dulieu y G.J. Butterworth, *Journal of Nuclear Materials*, 179-181 (1991), 684.
24. K. Ehrlich, S. Kelzemberg, H.-D. Röhrig, L.Schäfer y M. Schirra, *Journal of Nuclear Materials*, 212-215 (1994), 678.
25. R.L. Klueh, D.S. Gelles y T.A. Lechtenberg, *Journal of Nuclear Materials*, 141-143 (1986), 1081.
26. R.L. Klueh y P.S. Macías, *Metallurgical Transactions* 20A (1989), 373.
27. R.L. Klueh, *Metallurgical Transactions* 20A (1989), 463.
28. F. Abe, H. Araki y T. Noda, *Material Science and Technology* 6 (1990), 714.
29. F. Abe, T. Noda, H. Araki y S. Nakazawa, *Journal of Nuclear Materials*, 179-181 (1991), 663.
30. R. Andreani, E. Diegele, R. Laeser, B. Van der Schaf, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333 (2004), 20.
31. M. Rieth, M. Schirra, A. Falkenstein, P. Graf, S. Heger, H. Kempe, R. Lindau, H. Zimmermann. Informe Técnico FZKA nº 6911, Octubre 2003.
32. M. Wall, Informe UKAEA AERE-R 12317, Enero 1987.
33. C.A. Hipsley and N.P. Haworth, *Materials Material Science and Technology*, 4 (1988), 791.
34. P.J. Grobner and W.C. Hagel, *Metallurgical Transactions* 11A (1980), 633.

35. M. Pelletier, R.M. Vilar and G. Cizeron, *Journal of Nuclear Materials*, 105 (1982), 237.
36. M. Suzuki, A. Hishinuma, P.J. Maziasz and T. Sawai, *Journal of Nuclear Materials*, 170 (1990), 270.
37. W.B. Jones, C.R. Hills and D.H. Polonis, *Metallurgical Transactions* 22A, (1991), 1049.
38. K. Tokuno, K. Hamada and T. Takeda, *Journal of Metals*, 44 (4) (1992), 25.
39. V. Foldyna, Z. Kubon, A. Jakovová and V. Vodárek, *Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels*, eds, A. Strang and D.J. Gooch (The Inst. of Materials, London, Book 667), 1997, 73.
40. H. Cerjak, V. Foldyna, P. Hofer and B. Schaffernak, *Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels*, eds, A. Strang and D.J. Gooch (The Inst. of Materials, London, Book 667), 1997, 205.
41. A. Strang and V. Vodárek, *Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels*, eds, A. Strang and D.J. Gooch (The Inst. of Materials, London, Book 667), 1997, 31.
42. M. Tamura, H. Hayakawa, A. Yoshitake, A. Hishinuma y T. Kondo, *Journal of Nuclear Materials*, 155-157 (1988), 620.
43. M. Tamura, H. Hayakawa, M. Tanimura, A. Hishinuma y T. Kondo, *Journal of Nuclear Materials*, 141-143 (1986), 1067.
44. Y. Cono, D.S. Gelles, A. Kohyama, M. Tamura y A. Hishinuma, *Journal of Nuclear Materials*, 191-194 (1992), 868.
45. P.J. Maziasz y R.L. Klueh, *Effects of radiation on Materials: 16th International Symposium ASTM STP 1125*, eds, A.S. Kuman, D.S. Gelles, R.K. Nanstand and E.A. Little, (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA), 1992, 1135.
46. G.R. Jordan, S.J. Andrews, and C.A. Hippsley, *Material Science and Technology*, 9 (1993), 1115.
47. F.B. Pickering, *Physical Metallurgy and the Design of Steels* (Applied Science Publishers Ltd, London, 1983).
48. R.D. Griffin, R.A. Dodd, G. L. Kulcinski, and D.S. Gelles, *Metallurgical Transactions*, 21A (1990), 1853.
49. R.D. Griffin, D.S. Gelles, R.A. Dodd and G. L. Kulcinski, *Journal of Nuclear Materials*, 179-181 (1991), 714.

50. R. Lagneborg, *Transaction of American Society of Metals*, 60 (1967), 67.
51. R.J. Grobner, *Metallurgical Transactions*, 4 (1973), 251.
52. Strang and V. Vodarek, *Microstructural Stability of Creep Resistant alloys for High Temperature Plant Applications*, eds, A. Strang, J. Cawley and G.W. Greenwood. IOM Book 682 (1998), 117.
53. V. Foldyna, Z. Kubon, V. Vodarek and J. Purmensky. *Proceedings of the 3rd Conference on Advanced in Material Technology for Fossil Power Plants*, eds, R. Viswanathan, W.T. Baker, and D.J. Parker. IOM Book 0770 (2001), 89.
54. P. Anderson, T. Bellgardt and F.L. Jones. *Material Science and Technology*, 19 (2003), 207.
55. S.J. Sanderson, *Ferritic Steels for Fast Reactor Steam Generators*, eds, S.F. Pugh y E.A. Little (British Nuclear Energy Society, London), 1977, 120.
56. D.J. Alexander, P.J. Maziasz, and C.R. Brinkman, *Microstructures and Mechanical Properties of Ageing Materials*, eds, P. K. Liaw, R. Viswabathan, K.L. Murty, E.P. Simonen, and D. Frear (The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA), 1993, 343.
57. T. Lechtenberg, W.M. Garrison, and J.M. Hyzak, *Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies*, eds, J. W. Davis and D.J. Michel (Metals Society AIME, Warrendale, PA), 1984, 365.
58. F. Abe, H. Araki, T. Noda, and M. Okada, *Journal of Nuclear Materials*, 155-157 (1988), 656.
59. J. Orr and L. Woollard, *Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels*, eds, A. Strang and D.J. Gooch (The Institute of Materials, London, Book 667), 1997, 53.
60. J.H. Bennewith, *Proc. Joint. Int. Creep Conf. (Institute. Mechanical. Engineering. London, 1963)*, s-81.
61. T. Harrison and A. Hogg, *Journal of Metal Society*, 151 (1972), 456.
62. K. Kimura, H. Kushima, F. Abe, K. Yagi y H. Irie, *Advances in Turbine Materials, Design y Manufacturing*, eds, A. Strang, W.M. Banks, R.D. Conroy y M.J. Goulette, (The Institute of Materials, London, Book 689), 1997, 257.
63. F. Abe y K. Yagi, *Advances in Turbine Materials, Design y Manufacturing*, eds, A. Strang, W. M. Banks, R.D. Conroy y M.J. Goulette, (The Institute of Materials, London, Book 689), 1997, 750.
64. P.J. Ennis, A. Ziclińska-Lipiec, y A. Czyrska-Filemowicz, *Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications*,

- eds, A. Strang, J. Cawley y G.W. Greenwood (The inst. of Materials, London, Book 682), 1998, 135.
65. H. Wiedersich, *Journal of Nuclear Materials*, 206 (1993), 121.
66. K.C. Russel, *Journal of Nuclear Materials*, 206 (1993), 129.
67. T.S. Morgan, E.A. Little y R.G. Faulkner, *Effects of Radiation on Materials: 16th International Symposium, ASTM STP 1175*, eds, A.S. Kumar, D.S. Gelles, R. W. Nanstand y E.A. Little (American Society for Testing y Materials, Philadelphia), 1994, 607.
68. E.A. Little y L.P. Stoter, *Effects of Radiation on Materials: 11 Conference, ASTM STP 782*, eds, H.R. Brager y J.S. Perrin (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA), 1982, 207.
69. J. Maziasz, R.L. Klueh y J.M. Vitek, *Journal of Nuclear Materials*, 141-143, (1986), 929.
70. P.J. Maziasz y R.L. Klueh, *Effects of Radiation on Materials: 14th International Symposium, ASTM STP 1046, Vol. II*, eds, N.H. Packman, R.E. Stoller y A.S. Kumar (American Society for Testing y Materials, Philadelphia), 1990, 35.
71. IFMIF Comprehensive Design Report, Informe IAEA. Enero 2004.
72. Yu. Lizunov, A. Möslang, A. Ryazanov y P. Vladimorov, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311 (2002), 1680.
73. U. Fischer, S.P. Simakov y P.P.H. Wilson, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333 (2004), 228.
74. P. Vladimorov y A. Möslang, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333 (2004), 233.
75. M. Sugimoto, T. Imai, Y. Okumura, K. Nakayama, S. Suzuki y M. Saigusa, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311 (2002), 1691.
76. Y. Poitevin, L.V. Boccacini, L. Giancarli, R. Meyder, E. Diegele, R. Laesser y G. Benamati, *Fusion Engineering and Design*, 75-79 (2005), 741.
77. P. Norajitra, L. Bühler, U. Fischer, S. Gordeev, S. Malang y G. Reimann, *Fusion Engineering and Design*, 69 (2003), 669.

CAPÍTULO II

Objetivos y planteamiento del trabajo

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

Los criterios de activación reducida adoptados para el desarrollo de los materiales estructurales del futuro reactor de fusión han supuesto, desde la década de los años 80, una continua optimización de la concentración de sus principales elementos de aleación (Cr, W, V y Ta) para obtener las propiedades metalúrgicas requeridas para estos aceros, similares a las de los aceros Cr-Mo comerciales. Estas optimizaciones en composición han supuesto realizar extensos estudios de las propiedades, tanto microestructurales como mecánicas, de los materiales sin irradiar, para poder entender posteriormente los mecanismos de degradación que experimentarán bajo irradiación durante la operación.

En esta Tesis se ha realizado la caracterización metalúrgica de dos aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida de última generación, denominados F-82H mod. y Eurofer'97, con el objetivo de contribuir al conocimiento de sus características metalúrgicas y al entendimiento de los mecanismos de degradación y envejecimiento, con o sin la aplicación de carga (fluencia térmica), que pueden sufrir estos materiales como consecuencia de su vida en servicio. Para ello los estudios se han realizado en los materiales en estado de recepción así como después de someterlos a tratamientos térmicos de envejecimiento, a temperaturas entre 300°C y 600°C durante periodos de hasta 10.000 h, con la finalidad de simular las condiciones a las que estarán sometidos durante la operación.

Para lograr el objetivo mencionado, el trabajo experimental realizado en ambas aleaciones ha consistido en:

- Estudios microestructurales de los materiales en estado de recepción y envejecidos térmicamente.
- Estudio de las propiedades mecánicas de dureza, tracción y Charpy en las aleaciones en estado de recepción y después de los envejecimientos térmicos.
- Evaluación de la tenacidad de fractura aplicando el concepto de la “Master Curve”, en estado de recepción y envejecido térmicamente.
- Evaluación de las propiedades de resistencia a fluencia en estado de recepción, utilizando diferentes métodos de análisis, y su relación con la evolución microestructural desarrollada durante los ensayos.
- Análisis de la relación entre las propiedades mecánicas y la microestructura en las distintas condiciones de material estudiadas.

Aparte de los objetivos anteriormente expuestos, se considera que los estudios de las características metalúrgicas de ambos materiales y su comparación permitirán adquirir criterios para estimar la evolución del comportamiento de los materiales en las condiciones en servicio, y contribuirán a establecer la temperatura máxima de operación del futuro reactor de fusión nuclear.

Este trabajo se ha llevado a cabo en los laboratorios de la División de Materiales Estructurales del Departamento de Tecnología del CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas). Hasta el momento estos estudios han dado lugar a 8 publicaciones internacionales, 8 presentaciones en congresos internacionales y 11 informes técnicos.

CAPÍTULO III

Método experimental

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales estudiados

Los materiales estudiados son los aceros de activación reducida denominados F-82H mod. y Eurofer'97. Estas aleaciones se han desarrollado en el contexto de los proyectos europeos de materiales para fusión "Long-Term Fusion Technology Programme-Low Activation Materials" y "European Fusion Development Agreement (EFDA): Tritium Breeding and Materials-Materials Development".

3.1.1 Acero F-82H mod.

El acero F-82H mod. fue producido en Japón de acuerdo con las especificaciones de la composición química dadas por la IEA ("Internacional Energy Agency") para los aceros de activación reducida (tabla 3.1). Se obtuvieron 5 toneladas de esta aleación, que se repartieron a los distintos participantes involucrados en los proyectos de investigación de los materiales para fusión con el objetivo de obtener una extensa base de datos representativa de este tipo de materiales.

La composición de esta aleación es básicamente la de sus predecesores, los aceros F-82 y F-82H (8Cr-2W-0,04Ta-0,2V), excepto para los elementos altamente activables (Nb, Mo, Al, B, etc) cuyos contenidos debían ser los más bajos posibles. Este acero se recibió para su estudio con los tratamientos térmicos de normalizado a 1040°C/37 minutos y de revenido a 750°C/1 hora con enfriamiento al aire. Al material con estos tratamientos térmicos se le ha denominado material en estado de recepción.

	Típica (%)	Rango (%)
C	0,10	0,08-0,12
Cr	8,0	7,5-8,5
W	2,0	1,8-2,2
Ta	0,04	0,01-0,06
V	0,20	0,15-0,25
Mn	0,10	0,05-0,20
P	0,005	<0,01
S	0,002	<0,01
B	LAP	<0,003
N	0,005	<0,02
Si	0,10	0,05-0,20
Cu	0,01	<0,05
Ni	0,03	<0,10
Mo	LAP	<0,0002
Ti	0,005	0,004-0,012
Nb	LAP	<0,0002
Al	LAP	<0,02
Fe	Balance	Balance

LAP: Tan bajo como sea posible.

Tabla 3.1: Especificaciones de la composición química dadas por la IEA para los aceros de activación reducida.

El acero se ha caracterizado metalúrgicamente en estado de recepción y envejecido térmicamente a 300°C, 400°C y 500°C durante 500, 1000 y 5000 horas, y a 550°C y 600°C durante 5000 horas, para simular las condiciones de operación del reactor a altas temperaturas.

3.1.2 Acero Eurofer'97

El acero Eurofer'97 es de producción europea y ha sido seleccionado como el material estructural de referencia para ser ensayado en los módulos de ITER. Esta aleación fue fabricada de acuerdo con las especificaciones de la composición química mostradas en la tabla 3.2.

Este material fue suministrado con un tratamiento de normalizado a 980°C durante 27 minutos seguido de un tratamiento de revenido a 760°C durante 90 minutos con enfriamiento al aire.

La aleación ha sido estudiada en estado de recepción y envejecida térmicamente a 400°C, 500°C y 600°C durante 1000, 5000 y 10000 horas.

	Valor mínimo	Valor máximo
C	0,090	0,120
Cr	8,5	9,5
W	1,0	2,0
Ta	0,05	0,09
V	0,15	0,25
Mn	0,20	0,60
P		0,005
S		0,005
B		0,001
N	0,015	0,045
Si		0,050
Cu		0,005
Ni		0,005
Mo		0,005
Ti		0,01
Nb		0,001
Al		0,01
Co		0,005
As+Sn+Sb+Zr		0,05
O		0,01
Fe		Balance

Tabla 3.2: Especificaciones de la composición química del acero Eurofer'97.

3.2 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural se ha realizado por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido con análisis por dispersión de energías de rayos X (SEM/EDX), microscopía electrónica de transmisión y análisis por EDX (TEM/EDX), y difracción de rayos-X.

3.2.1 Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido

Las muestras de F-82H mod. y Eurofer'97 se prepararon utilizando las técnicas metalográficas convencionales: corte, empaste, desbaste, pulido y ataque. Para revelar la microestructura de los materiales estudiados, las probetas se atacaron

por inmersión en una disolución de Marble diluida (4gr CuSO_4 , 10ml HCl 37% y 30ml H_2O), durante un tiempo entre 2 y 5 segundos.

Los microscopios ópticos utilizados han sido OLYMPUS VANOX-T y LEICA DM 4000M. El microscopio electrónico de barrido empleado ha sido el modelo HITACHI S-2500, de 30 KV de voltaje de aceleración, equipado con un analizador EDX modelo Kevex.

3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

La caracterización microestructural de los materiales estudiados mediante esta técnica se ha realizado en muestras delgadas y en réplicas de carbón. El microscopio de transmisión utilizado ha sido un JEOL JEM 2010 de 200KV con un filamento de LaB_6 .

Para la preparación de las muestras delgadas, se parte de un trozo de material lo más delgado posible del cual se sacan discos de 3 mm de diámetro. Estos discos son adelgazados por desbaste hasta 100 μm . Posteriormente, mediante un equipo de ataque electrolítico (TENUPOL o METALTHIN), se adelgaza la muestra con un reactivo de ataque para obtener una zona delgada de unos 100nm, transparente al haz de electrones. El reactivo utilizado ha sido 80% CH_2OH y 20% H_2SO_4 , a temperatura ambiente y una intensidad de corriente de 100mA.

Las réplicas de carbón se han preparado con la finalidad de analizar la composición de las fases secundarias presentes en los aceros estudiados. Para ello, las muestras metalográficas se atacan por inmersión en una disolución de 15 ml HCl , 135 ml CH_2OH y 1.5 gr $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ durante un tiempo aproximado de 10

minutos a temperatura ambiente. A continuación, se deposita una capa de carbón, de unos 45 nm de espesor, en un evaporador EMITECH-K950X. La muestra con la capa de carbón depositada se sumerge en el mismo reactivo utilizado para el ataque, hasta que dicha capa se empieza a desprender de la muestra sin llegar a hacerlo totalmente. Seguidamente, se sumerge la probeta en agua destilada hasta que se produce el levantamiento total de la capa. Finalmente, los trocitos de la capa de carbono se montan en unas rejillas de Cu para su observación en el microscopio de transmisión.

3.2.3 Extracción de fases y difracción de rayos X

La técnica de extracción de fases se ha utilizado para conocer el porcentaje de fases secundarias presentes en las aleaciones caracterizadas y conocer la estequiometría de dichas fases mediante difracción de rayos X.

Las fases se extraen mediante disolución anódica de la matriz. Los aceros F-82H mod. y Eurofer'97 se han disuelto anódicamente en una disolución compuesta por 15 ml HCl, 135 ml CH₂OH y 1,5 gr C₄H₆O₆ durante un tiempo aproximado de 24 h y una densidad de corriente de 0,1A/cm², utilizando como cátodo un electrodo de Pt. Después de dicho proceso, la disolución se filtra y se pesa para conocer el porcentaje de residuo extraído. Posteriormente, parte de dicho residuo es analizado por EDX en el microscopio electrónico de barrido para determinar su composición elemental y la otra parte es analizada por difracción de rayos X para determinar la naturaleza de las fases secundarias precipitadas en los materiales. El equipo de difracción de rayos X utilizado es un Philips modelo X-Pert.

3.3 Estudio de las propiedades mecánicas

3.3.1 Ensayos de dureza

Se han realizado medidas de dureza Vickers de 30Kg (HV30) en los aceros F-82H mod. y Eurofer´97 en estado de recepción y envejecidos térmicamente. Las medidas de dureza se han efectuado con un durómetro de la firma AKASHI-II, aplicando una carga de 30Kg con un penetrador de punta de diamante sobre la superficie pulida de las probetas. Se ha medido la dureza en las tres direcciones del espacio, asignando a la dirección de laminación la dirección xy.

3.3.2 Ensayos de tracción

La caracterización de esta propiedad mecánica se ha realizado de acuerdo con la norma ASTM E8 en una máquina servo-hidráulica de ensayos marca MTS con una célula de carga de 100KN, equipada con un horno para la realización de los ensayos a alta temperatura. La velocidad de deformación en todos los ensayos ha sido de 10^{-4} s^{-1} .

Este tipo de ensayo proporciona información sobre dos tipos de propiedades de un material:

- Propiedades de resistencia del material: resistencia a tracción y límite elástico.
- Propiedades de ductilidad: alargamiento y reducción de área.

Para el estudio de las propiedades de tracción del F-82H mod. se fabricaron probetas (figura 3.1) con cabezales de rosca de métrica 10 (M10) de dimensiones 6,25 x 25 mm ($d_0 \times L_0$). Esta geometría de probeta fue empleada para caracterizar el acero F-82H mod. en estado de recepción y envejecido térmicamente a 300°C, 400°C y 500°C durante 500 y 1000 horas. Los ensayos en

El acero Eurofer'97 se ha caracterizado tanto en estado de recepción como después de ser envejecido térmicamente a 400°C, 500°C y 600°C durante 1000, 5000 y 10000 horas, utilizando probetas cilíndricas (figura 3.2) con cabezales de rosca de métrica 8 (M8) de dimensiones 5 x 25 (do x Lo).

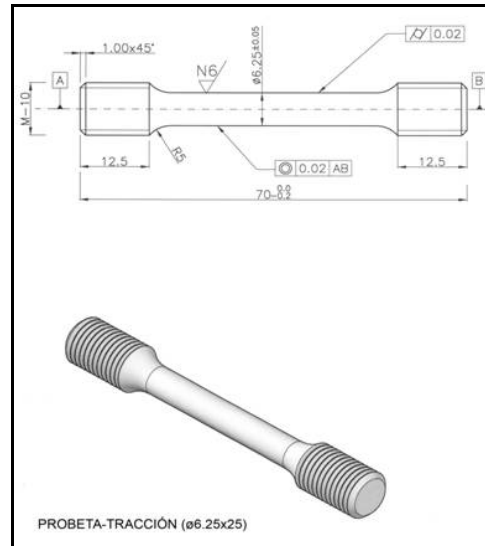


Figura 3.1: Geometría de la probeta utilizada para el estudio de las propiedades de tracción del acero F-82H-mod en estado de recepción y envejecido térmicamente a 300°C, 400°C y 500°C durante 500 y 1000 horas.

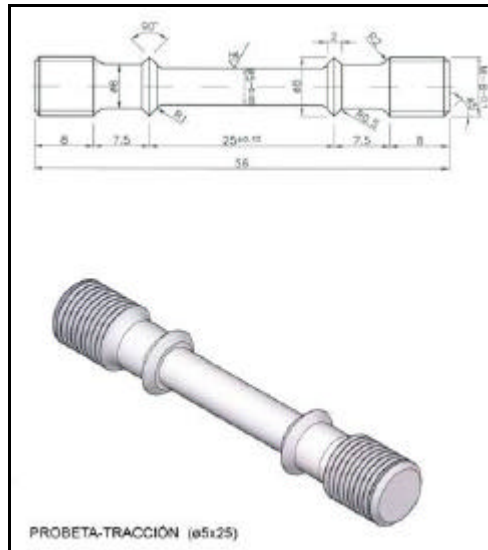


Figura 3.2: Geometría de la probeta utilizada para el estudio de las propiedades de tracción del acero F-82H-mod envejecido térmicamente a 300°C, 400°C y 500°C durante 5000 horas y para el acero Eurofer´97.

3.3.3 Ensayos Charpy

Los estudios de resiliencia de los materiales F-82H mod. y Eurofer´97 se han efectuado de acuerdo con la norma ASTM Estandar E-23 en un péndulo instrumentado marca Wolpert de 300J de capacidad. En ambos aceros se han utilizado probetas charpy ISO-V (figura 3.3).

Mediante el ensayo Charpy (entalla en V) se determinan una serie de características importantes para conocer el comportamiento del material. Las fundamentales son las siguientes:

- Energía de rotura: energía que absorbe la probeta durante la fractura.
- Expansión lateral: según sea el comportamiento de la probeta se produce una mayor o menor deformación de la misma en el área de rotura y sus proximidades, que se mide después del ensayo sobre la superficie de fractura.
- Porcentaje de fractura dúctil: una vez rota la probeta se examina la superficie de rotura y se determina el porcentaje que corresponde a una

rotura dúctil (de aspecto fibroso y mate) en contraposición a la rotura frágil (de aspecto brillante).

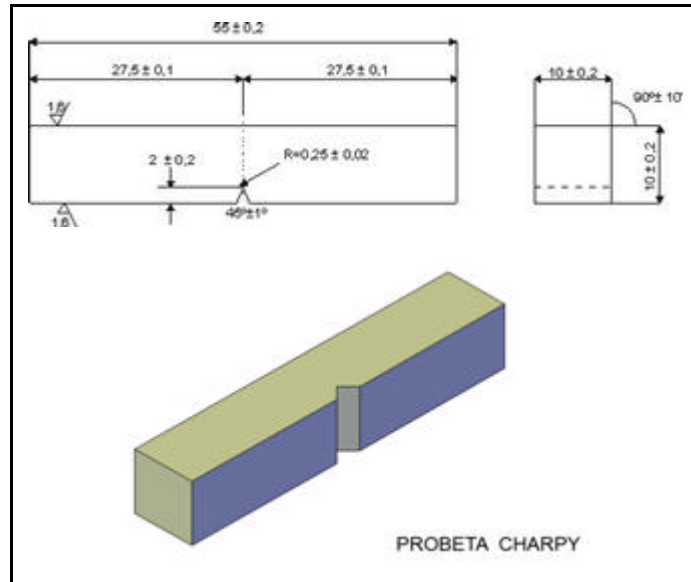


Figura 3.3: Geometría de la probeta utilizada en los ensayos charpy.

La función de ajuste de los resultados de los ensayos de impacto Charpy-V más utilizada es la de una tangente hiperbólica de la forma:

$$P = \frac{USE}{2} + \frac{USE}{2} \tanh\left(\frac{T - T_{50\%}}{C}\right) \quad \text{Eq. 3.1}$$

Donde P es el parámetro medido (energía, expansión lateral o porcentaje de fractura dúctil), T es la temperatura de ensayo, USE es la asíntota superior (valor de la energía en la zona dúctil “upper shelf”), $T_{50\%}$ es la temperatura correspondiente al 50% del USE y C es un parámetro de ajuste. De esta forma es posible determinar la temperatura de transición frágil-dúctil (DBTT) de un material.

La aleación F-82H mod. ha sido caracterizada en estado de recepción y envejecida térmicamente a 550°C y 600°C durante 5000 horas.

Las propiedades de impacto del acero Eurofer'97 han sido estudiadas en el material en estado de recepción y envejecido térmicamente a 500°C y 600°C durante 5000 y 10000 horas.

3.3.4 Ensayos de Fluencia

El estudio de la resistencia a fluencia de los aceros F-82H mod. y Eurofer'97 se ha realizado en máquinas que trabajan bajo carga constante, controlando la temperatura mediante tres termopares Pt-Pt 10%Rh, actuando cada uno sobre un tramo de calefacción a través de un sistema informático específico con variaciones máximas de temperatura $\pm 1^\circ\text{C}$. La extensometría se realiza por un sistema en paralelo en cada horno por medio de dos extensómetros, cuyas señales son tratadas de forma que se pueda obtener la curva de desplazamiento-tiempo con resolución de $\pm 2\mu\text{m}$ en intervalos de un segundo. Los datos que se obtienen en este tipo de ensayos son los de alargamiento frente a tiempo de rotura, cuya representación gráfica nos da la curva característica de un ensayo de termofluencia.

Mediante el tratamiento de los datos obtenidos en estos ensayos se determinan las siguientes propiedades de termofluencia de un material:

- Resistencia a fluencia.
- Velocidad mínima de fluencia.
- Estimación de la vida en servicio de un material utilizando diversos métodos de evaluación:
 - Ecuación de Norton (1).
 - Ecuación Monkman-Grant (2).
 - Parámetro de Larson-Miller (3).

Para ambos materiales, los ensayos se realizaron hasta rotura utilizando probetas con cabezales de rosca (figura 3.2) de métrica 8 y de dimensiones 5 x 25 (do x Lo). La aleación F-82H mod. se ha estudiado en estado de recepción y después de envejecer térmicamente a 550°C y 600°C durante 5000 horas. Los ensayos para este acero se efectuaron en el rango de temperaturas de 450°C a 650°C variando la carga entre 60-350MPa. El acero Eurofer´97 ha sido estudiado en estado de recepción, en el rango de temperaturas de 450°C a 650°C, y variando la carga entre 50 y 370MPa. Las cargas aplicadas a cada probeta son función de la temperatura de ensayo, siendo lógicamente menores a temperaturas más altas.

Finalizados los ensayos de fluencia, algunas probetas fueron seleccionadas para estudiar los cambios microestructurales que se habían producido durante los ensayos. Dichas probetas fueron examinadas mediante difracción de rayos X, empleando la técnica de extracción de fases, y mediante microscopía electrónica de transmisión tanto en muestras delgadas como en réplicas de carbón.

3.3.5 Ensayos de mecánica de fractura

Los ensayos de tenacidad de fractura se han realizado siguiendo la norma ASTM E1921, utilizando probetas $\frac{1}{2}$ TCT (figura 3.4). Los resultados de estos ensayos se han interpretado utilizando el concepto de la “Master Curve”, ampliamente utilizado y aplicado para los aceros de vasija ferríticos (4), que se basa en que la iniciación de fractura por clivaje de los aceros ferríticos en la zona de transición frágil-dúctil es inherentemente un proceso estadístico. Se ha demostrado que la fractura por clivaje puede ser modelizada utilizando una distribución de Weibull de tres parámetros. Como resultado es posible determinar la mediana y bandas de confianza apropiadas en la zona de

transición. Esta técnica se ha utilizado para determinar la mediana de resultados experimentales a varias temperaturas, observándose que para una variedad de aceros ferríticos, la curva presenta una forma característica.

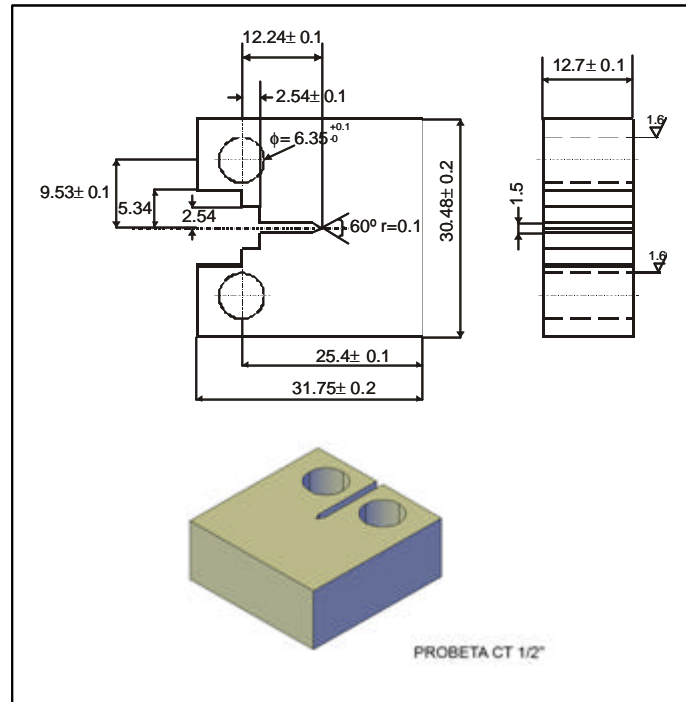


Figura 3.4: Geometría de la probeta utilizada en los ensayos de tenacidad de fractura.

Este resultado sugiere que la tenacidad de fractura para estos materiales puede describirse por una serie de curvas que se diferencian únicamente por su posición respecto al eje de temperaturas. Este es el origen del término “Master Curve”. La forma de la “Master Curve” es:

$$K_{JC(\text{med})} = 30 + 70 \exp(0.019(T - T_0)) \quad \text{Eq. 3.2}$$

donde T_0 se define como la temperatura para la cual la mediana de la tenacidad de fractura para una probeta de espesor 1T (25,4 mm) es igual a 100 MPa√m.

El método de ensayo propiamente dicho consiste en ensayar probetas pre-agrietadas en el rango de temperaturas para el cual la fractura es por clivaje. Antes del ensayo, las probetas se han pre-agrietado por fatiga al aire hasta un valor de a/W de 0,5, donde W es el ancho de la probeta y a es la longitud de la grieta. La tenacidad de fractura se obtiene a partir de la integral J en el punto de inestabilidad de grieta, J_c .

El registro obtenido es el de carga-desplazamiento. Se determina el valor de J_c como la suma de la componente elástica y plástica: $J_c = J_e + J_p$. Una vez calculado J_c , finalmente se obtiene K_{Jc} de la forma:

$$K_{Jc} = \sqrt{J_c \frac{E}{1-\nu^2}} \quad \text{Eq. 3.3}$$

donde E es el módulo de elasticidad del material y ν el coeficiente de Poisson.

Un ensayo se considera válido cuando se cumplen las siguientes condiciones:

- El valor de K_{Jc} es menor que el límite determinado en la Norma que es:

$$K_{Jc(\text{límite})} = \sqrt{\frac{E b_0 \sigma_{ys}}{30(1-\mu^2)}} \quad \text{Eq. 3.4}$$

donde σ_{ys} es el límite elástico del material para la temperatura de ensayo.

- El crecimiento de la grieta durante el ensayo es menor del mínimo entre $0,05(W-a_0)$ y 1 mm. En este caso se censuran los datos no válidos, sustituyéndolos por el valor límite.
- El valor de las nueve medidas de la pre-grieta difiere menos del máximo entre $0,05B$ ó 0,5 mm respecto a la media.
- La fractura es por clivaje.

Por otro lado, es necesario realizar una corrección de tamaño cuando se llevan a cabo ensayos con probetas de espesor diferente al de referencia (25,4 mm) aplicando la expresión:

$$K_{JC(1T)} = 20 + (K_{JC1} - 20) \left(\frac{B_1}{25.4} \right)^{1/4} \quad \text{Eq. 3.5}$$

donde K_{JC1T} es la tenacidad de fractura obtenida ensayando una probeta de espesor 1 pulgada (25,4 mm).

La determinación de T_0 por el método de multi-temperatura se realiza seleccionando los resultados de tenacidad, una vez realizada la corrección de tamaño, en el rango de temperatura de $T_0 \pm 50^\circ\text{C}$.

3.4 Referencias

1. F.H. Norton, McGraw Hill Publishing Co LTD (1929), 67.
2. F.C. Monkman and N.J. Grant, ASTM Vol 56 (1956), 593.
3. F.R. Larson and J. Miller, Transaction of the ASME (1952), 765.
4. K. Wallin, *Engineering Fracture Mechanics*, 6 (1984), 9.

CAPÍTULO IV

Resultados experimentales del acero F-82H-mod

4.RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ACERO F-82H-MOD

4.1 Condiciones estudiadas

La aleación F-82H-mod. se recepcionó con un tratamiento de normalizado a 1040°C durante 37-38 minutos seguido de un tratamiento de revenido a 750°C durante 1 hora con enfriamiento al aire, como ya se ha indicado anteriormente. El material ha sido caracterizado microestructural y mecánicamente en estado de recepción y tras ser envejecido térmicamente a 300°C, 400°C y 500°C durante 500, 1000 y 5000 horas, y a 550°C y 600°C también durante 5000 horas. La matriz de ensayos realizados en esta aleación está reflejada en la tabla 4.1.

Estado del material	M.O	SEM	TEM/EDX		Extracción de Fases		Dureza HV30	Ensayos de Tracción	Ensayos de Fluencia	Ensayos Charpy
			Muestras delgadas	Replicas	EDX (SEM)	DRX				
Estado de recepción	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
300°C	500 h	✓	✓				✓	✓		
	1000 h	✓	✓				✓	✓		
	5000 h	✓	✓				✓	✓		
400°C	500 h	✓	✓				✓	✓		
	1000 h	✓	✓				✓	✓		
	5000 h	✓	✓		✓	✓	✓	✓		
500°C	500 h	✓	✓				✓	✓		
	1000 h	✓	✓				✓	✓		
	5000 h	✓	✓		✓	✓	✓	✓		
550°C	5000 h	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
600°C	5000 h	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Tabla 4.1: Matriz de ensayos realizados en el acero F-82H-mod.

4.2 Composición química

Se efectuaron análisis de la composición química de la aleación F-82H-mod en el departamento de química del Ciemat con objeto de verificar si se habían cumplido las especificaciones de composición para este tipo de materiales (tabla 3.1, sección 3.1.1). Los análisis químicos efectuados en el Ciemat junto con los del fabricante están reflejados en la tabla 4.2.

Los resultados de los análisis químicos indican un buen cumplimiento de los requerimientos relativos a la concentración de los elementos de aleación. Solamente se ha detectado un ligero incremento de la concentración del Ta, siendo más significativo este incremento en los análisis efectuados por el fabricante que en los realizados en el Ciemat.

ELEMENTOS	F-82H-mod	
	Fabricante (% wt)	Ciemat (% wt)
C	0,09	0,1
Cr	7,70	7,75
W	1,95	2,10
Ta	0,02	0,005
V	0,16	0,14
Mn	0,16	0,16
Si	0,11	0,23
P	0,002	-
S	0,002	0,003
Mo	0,003	0,010
Ti	0,01	0,004
Ni	0,02	0,015
Cu	0,01	0,003
Co	0,005	0,003
Al	0,003	0,004
Nb	0,001	<0,01
B	0,0002	0,0004
N	0,008	-

Tabla 4.2: Composición química de la aleación de activación reducida F-82H-mod.

4.3 Caracterización microestructural

Los estudios microestructurales se han efectuado mediante microscopía óptica (M.O), microscopía electrónica de barrido con análisis por EDX (SEM/EDX), extracción de fases para su caracterización por EDX y difracción de rayos X, y microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDX).

4.3.1 Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido

Material en estado de recepción

La aleación F-82H mod. presenta en estado de recepción una estructura de martensita revenida. La martensita presenta una morfología típica en placas (“laths”) formadas en el interior de los granos de austenita primaria (figuras 4.1 y 4.2). En estas micrografías puede observarse cómo el tratamiento de revenido ha producido una gran cantidad de carburos precipitados en los límites de grano de la austenita primaria, en los límites de las placas de martensita y en el interior de las placas.

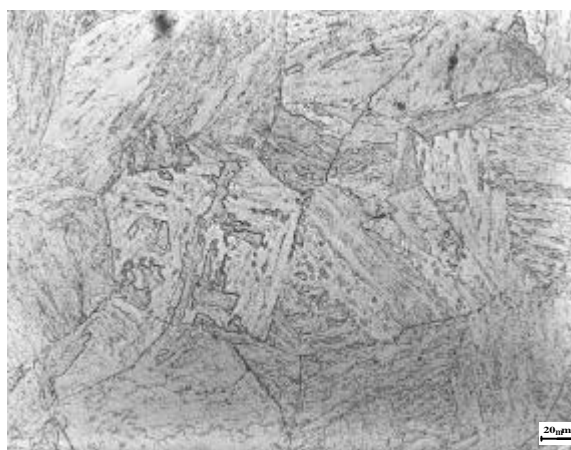


Figura 4.1: Micrografía óptica del acero F-82H-mod en estado de recepción.

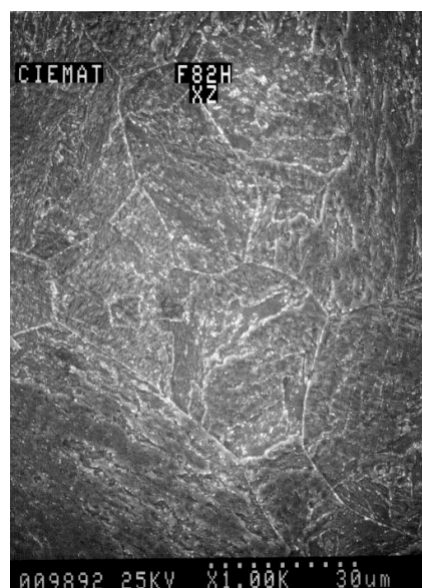


Figura 4.2: Micrografía obtenida por SEM del acero F-82H-mod en estado de recepción.

El tamaño de grano ASTM, medido de acuerdo con la norma ASTM E-112, es de 4,5-5,5, equivalente a 55-75 μm . Por otra parte, las observaciones microestructurales revelaron la existencia de inclusiones distribuidas aleatoriamente en la matriz martensítica (figura 4.3a). Estas inclusiones presentan, en general, una morfología redondeada con un tamaño variable entre 1 y 60 μm (figura 4.3b), aunque también se observaron algunas con forma mas alargada (figura 4.3c). No se detectaron en zonas preferentes, encontrándose inclusiones tanto en los límites de grano como en el interior de los mismos.

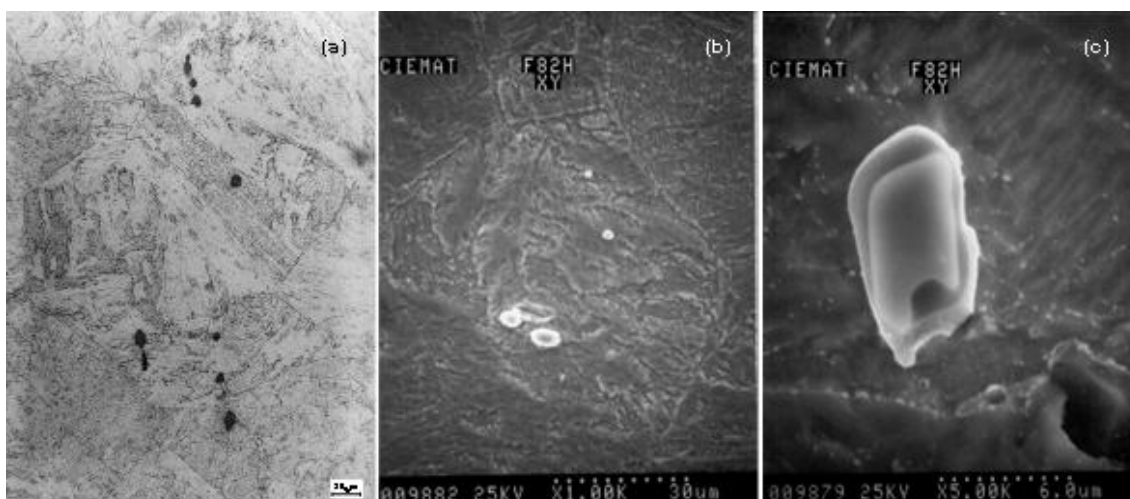


Figura 4.3: Estudio de las inclusiones presentes en el acero F-82H-mod. en estado de recepción:
a) Micrografía óptica , b) y c) Micrografías SEM.

El estudio de las inclusiones por SEM/EDX (figura 4.4a) indica, además, que dentro de algunas de ellas existen dos zonas con diferente tonalidad y composición. Los análisis muestran que las zonas más claras se corresponden con áreas ricas en Ta y Ti, mientras que en las zonas oscuras, además de estos elementos, se detecta una elevada concentración de Al (figura 4.4b).

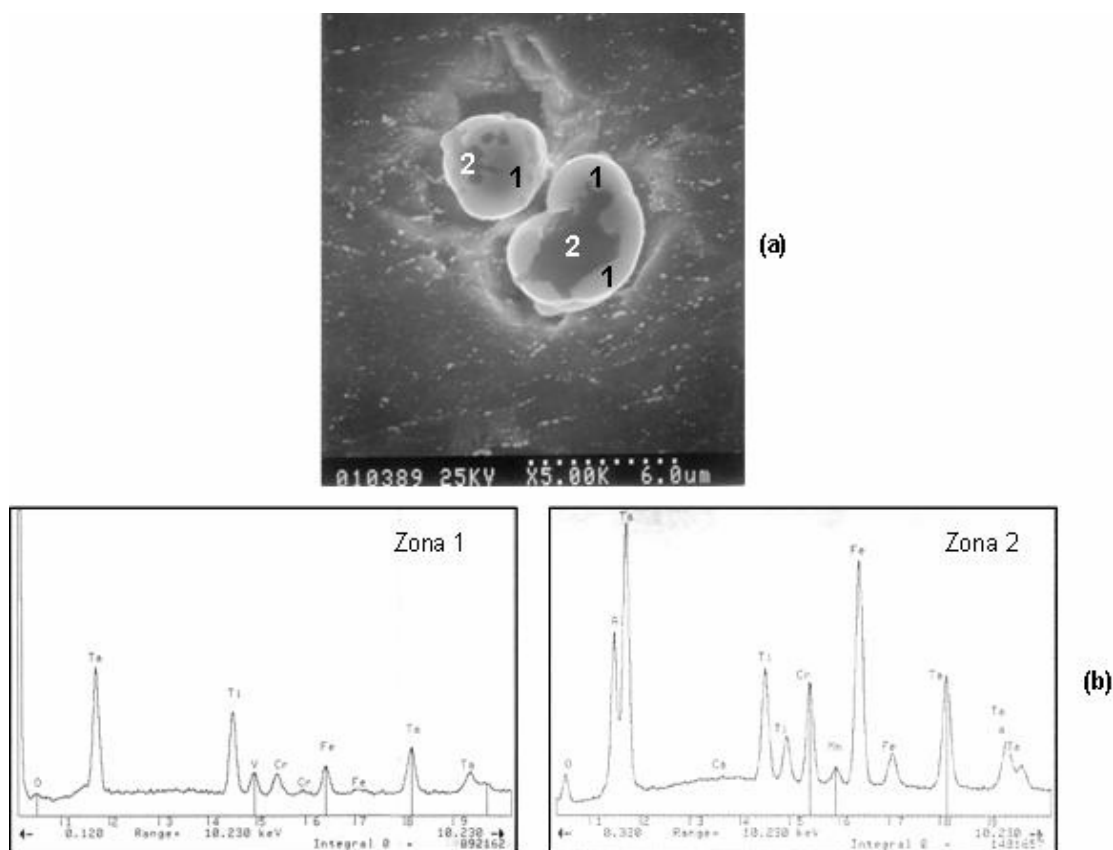


Figura 4.4: Estudio de las inclusiones presentes en el acero F-82H-mod. en estado de recepción:
a) Micrografía obtenida por SEM y b) Análisis EDX.

Material envejecido térmicamente

Los estudios metalográficos mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido en el material envejecido térmicamente (véase tabla 4.1) revelaron que no se había producido ningún cambio microestructural en ninguno de los tratamientos realizados. En todos los casos, la aleación F-82H mod. presenta la misma microestructura que el material en estado de recepción, es decir una matriz martensítica con precipitación de carburos. El tamaño de grano en todas las condiciones de envejecimiento estudiadas presentó valores similares que en estado de recepción, como se recoge en la tabla 4.3.

<i>Estado del material</i>	<i>ASTM</i>	<i>mm</i>
Estado de recepción	4,5-5,5	75-55
300°C/500h	5-5,5	65-55
300°C/1000h	5-5,2	65-60
300°C/5000h	5-5,5	65-55
400°C/500h	5,2-5,5	60-55
400°C/1000h	4,5-5	75-55
400°C/5000h	5,5	55
500°C/500h	5-5,2	65-60
500°C/1000h	5-5,2	65-60
500°C/5000h	5-5,5	65-55
550°C/5000h	5,2-5,5	60-55
600°C/5000h	5-5,2	65-55

Tabla 4.3: *Tamaño de grano del acero F-82H-mod. en las condiciones estudiadas.*

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran una serie de micrografías representativas de los tratamientos de envejecimiento a 300°C, 400°C, 500°C, 550°C y 600°C durante 5000 horas. No se observaron tampoco cambios respecto a la morfología, tamaño y naturaleza de las inclusiones (enriquecidas en Ta, Ti y Al) caracterizadas para el F-82H mod. en estado de recepción.

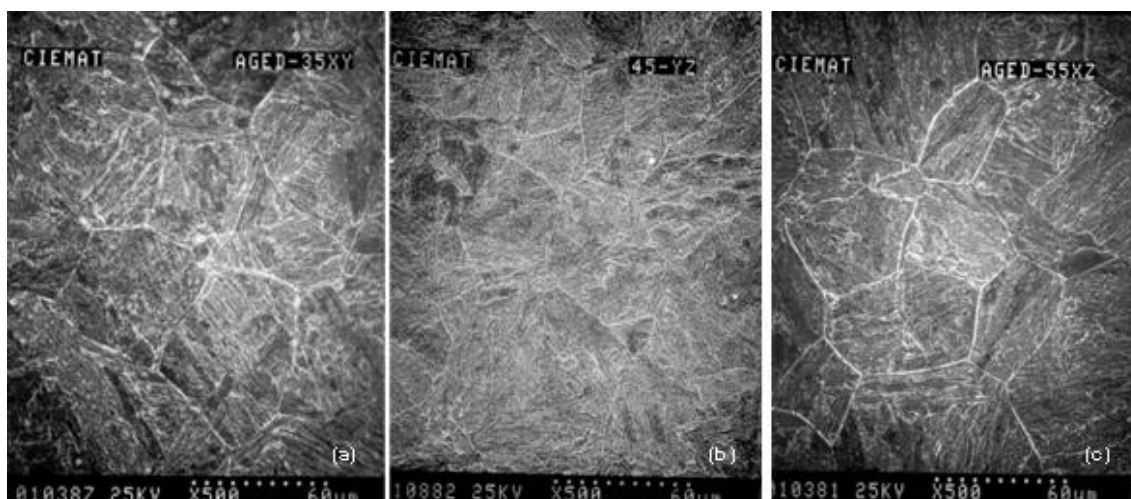


Figura 4.5: *Microestructura del acero F-82H-mod. envejecido térmicamente: a) 300°C/5000 h, b) 400°C/5000 h y c) 500°C/5000 h.*

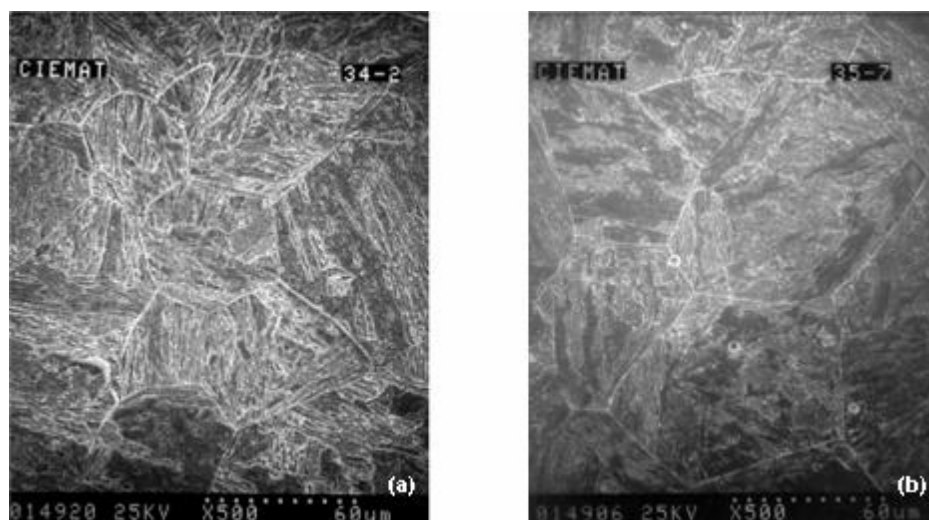


Figura 4.6: Microestructura del acero F-82H-mod. envejecido térmicamente: a) 550°C/5000 h y b) 600°C/5000 h.

4.3.2 Extracción de fases y difracción de rayos X

Se ha realizado extracción de fases en el material en estado de recepción y en el material envejecido térmicamente a 400°C, 500°C, 550°C y 600°C durante 5000 horas.

Los resultados de estos ensayos (figura 4.7a) muestran un incremento en el porcentaje de residuo extraído en el material envejecido, comparado con el material en estado de recepción. En el acero envejecido a 400°C, 500°C y 550°C durante 5000 horas, el tanto por ciento en peso de residuo extraído es aproximadamente de un 2,6 %, frente a un 1,5 % del estado de recepción. El mayor incremento en el porcentaje de residuo extraído se produce en el material tratado térmicamente a 600°C durante 5000 horas, con un 4,1 %.

Para conocer la naturaleza de estos residuos, se realizaron análisis por EDX en el microscopio electrónico de barrido. Los resultados de estos análisis, mostrados en la figura 4.7b, indican la presencia de Fe, Cr, W y V como elementos mayoritarios. Las concentraciones de estos elementos en el material

en estado de recepción son muy similares a las encontradas en la bibliografía para este tipo de aceros (1,2). En la figura 4.7b puede observarse cómo la mayor variación en la concentración de los elementos detectados en el residuo, para las condiciones de material estudiadas, se produce en el caso del W. La concentración de W en el residuo se incrementa ligeramente desde un 5 % at en estado de recepción, hasta un 7 % at para el acero envejecido a 400°C, 500°C y 550°C durante 5000 horas. Sin embargo, para el material tratado térmicamente a 600°C durante 5000 horas este incremento es bastante significativo, detectándose concentraciones de W de aproximadamente el 14 % at.

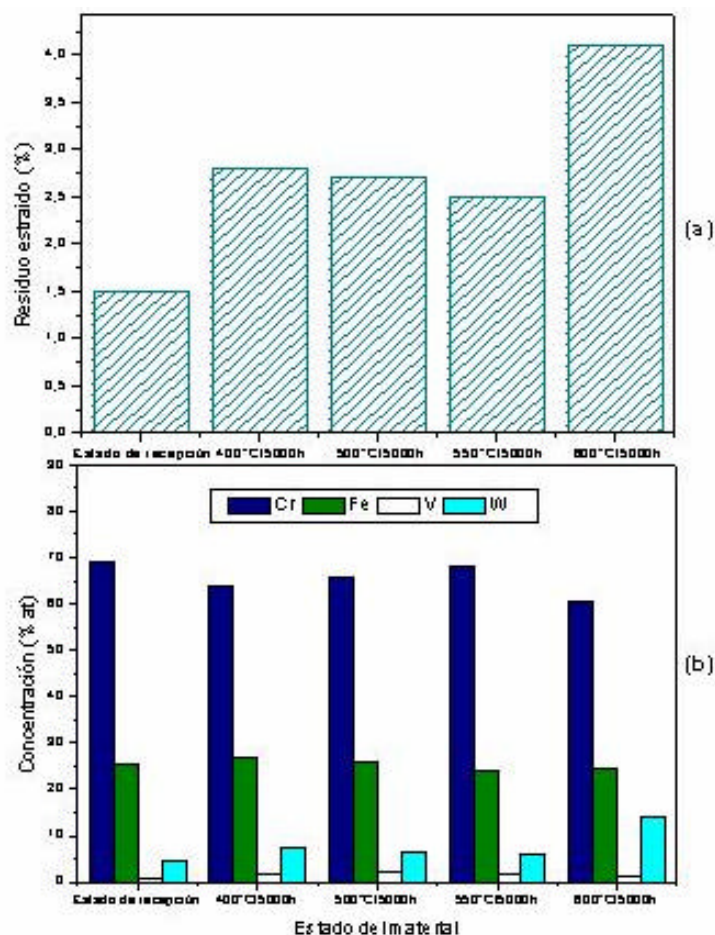


Figura 4.7: Resultados de la extracción de fases del acero F-82H mod. envejecido en el rango de temperaturas entre 400°C y 600°C durante 5000 horas.

Todos los residuos extraídos en las diferentes condiciones del material estudiadas fueron analizados por difracción de rayos X. Mediante esta técnica el único tipo de carburo identificado ha sido el $M_{23}C_6$, tanto en el material en estado de recepción como en el material envejecido térmicamente.

El estudio comparativo de los diagramas de difracción de rayos X realizados en el residuo extraído en el material en estado de recepción y envejecido térmicamente (400°C-600°C durante 5000 h) mostró que la principal diferencia microestructural se había producido en el material envejecido a 600°C durante 5000 h. En este estado del material se detectaron picos de baja intensidad correspondientes a las fases de Laves ricas en W (Fe_2W), como puede observarse en la figura 4.8.

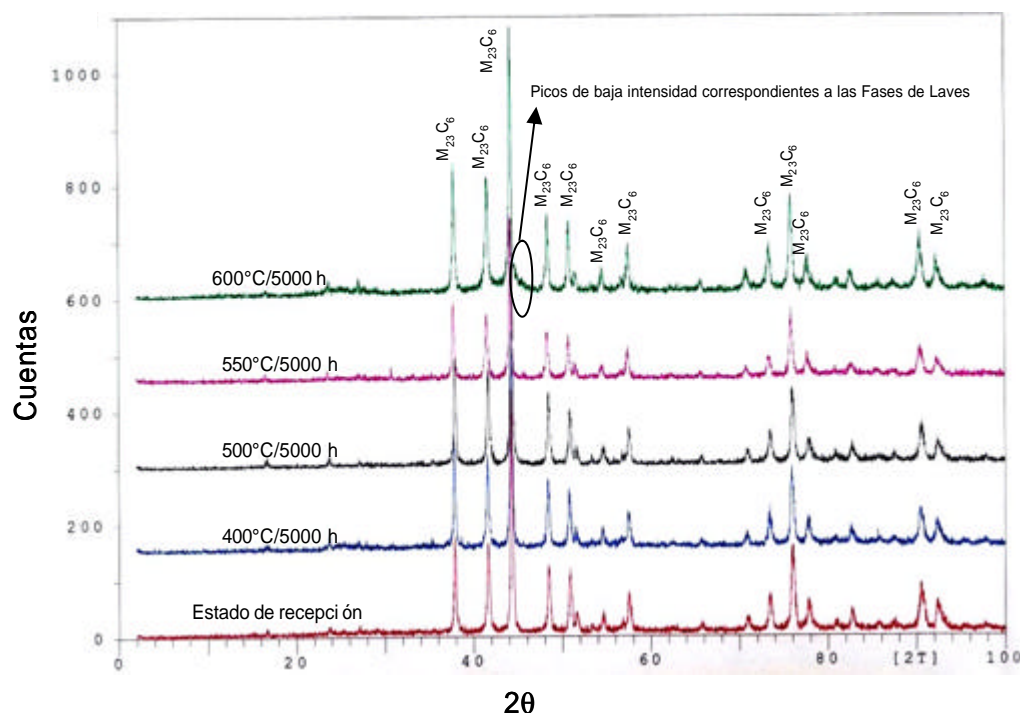


Figura 4.8: Diagramas de difracción de rayos X del acero F-82H en estado de recepción y envejecido térmicamente entre 400°C y 600°C durante 5000 h.

4.3.3 Microscopía electrónica de transmisión

Material en estado de recepción

La microestructura del acero F-82H mod. en estado de recepción se caracteriza por granos de austenita primarios en cuyo interior se han formado placas de martensita (figura 4.9) de anchura variable entre 0,1 μm y 0,8 μm .

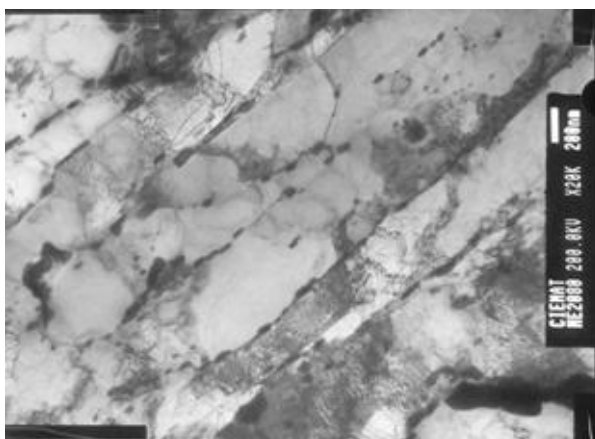


Figura 4.9: Micrografía obtenida por TEM del acero F-82H mod. en estado de recepción.

La formación de fases secundarias durante el tratamiento de revenido se ha producido principalmente en los límites de grano de la austenita primaria y en los límites de las placas de martensita, aunque también se observaron precipitados en el interior de las placas. La morfología de los precipitados es variada: se han detectado precipitados globulares, aciculares y con formas geométricas irregulares. Las medidas de tamaño de los precipitados reflejan diferencias en función de la zona de precipitación, encontrándose fases secundarias con un tamaño entre 50-400 nm en los límites de grano de la austenita primaria y de las placas de martensita, y precipitados con un tamaño menor, en el rango de 20 a 300 nm, en el interior de las placas de martensita.

Se analizó la composición de los precipitados mediante EDX en replicas de carbón para prevenir el efecto matriz (resultados que se recogen en la tabla 4.4), identificándose únicamente el carburo M_{23}C_6 .

Material envejecido térmicamente

Los estudios microestructurales por TEM en el acero F-82H mod. envejecido térmicamente se han realizado a 550°C y 600°C durante 5000 horas.

El envejecimiento a 550°C no ha producido ninguna diferencia microestructural respecto a la anchura de las placas de martensita y a la distribución y densidad de precipitados si se compara con el estado de recepción. Sin embargo, el material envejecido a 600°C mostró una mayor densidad de precipitados tanto en los límites de grano como en el interior de las placas de martensita (figura 4.10).

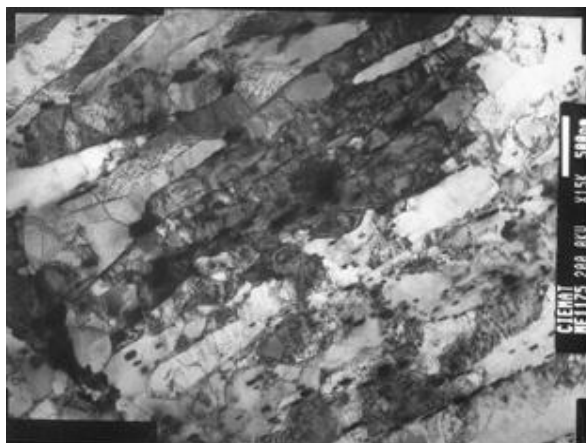


Figura 4.10: Micrografía obtenida por TEM del acero F-82H mod. envejecido térmicamente a 600°C/5000 h.

En este estado del material, también se han observado en su microestructura zonas con placas de martensita alargadas y otras áreas con una baja relación longitud/anchura, indicando que los subgranos de martensita tienden a aproximarse a una forma equiaxial (figura 4.11). Otros autores (3) han observado en este acero algunas zonas parcialmente recrystalizadas, tanto en estado de recepción como en el material tratado térmicamente.

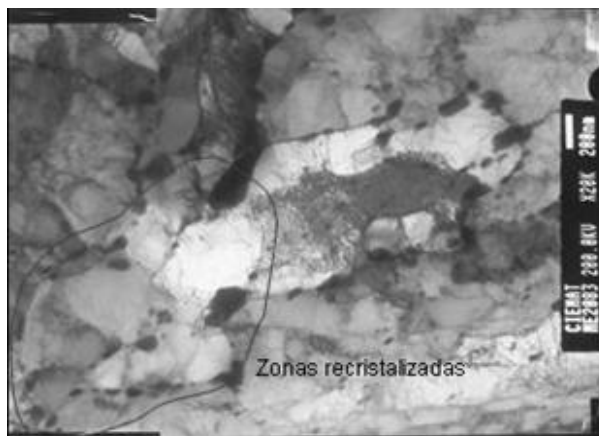


Figura 4.11: Micrografía obtenida por TEM del acero F-82H mod. envejecido térmicamente a 600°C/5000 h en la que se observan algunas zonas recrystalizadas

Al igual que en estado de recepción, en el material envejecido se ha analizado la composición química de los precipitados en replicas de carbón mediante EDX, cuyos resultados pueden verse en la tabla 4.4, junto con la identificación tentativa de los compuestos de acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de Rayos X.

En estado de recepción únicamente se han encontrado carburos ricos en Cr del tipo $M_{23}C_6$, como ya se ha mencionado anteriormente. Sin embargo, en el material envejecido térmicamente, además de este tipo de carburos se han detectado precipitados ricos en W, identificados de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X y la bibliografía como fases de Laves (figura 4.12 a-c). Este tipo de precipitados fueron detectados casi exclusivamente asociados a los carburos ricos en Cr, aunque también se observaron en los límites de grano de la austenita primaria, en los límites de las placas de martensita y en el interior de las placas. A 550°C la densidad de estas fases de Laves es pequeña y presentan una morfología de lámina delgada, mientras que a 600°C su densidad es mayor y están precipitadas como partículas más gruesas.

Estado del material	Fe	Cr	W	V	Ta	Identificación
Estado de recepción	39±6	58±6	2.6±0.4	1.0±0.4	-	M ₂₃ C ₆
550°C/5000 h	36±2	60±2	3.3±0.8	1.1±0.2	-	M ₂₃ C ₆
	44±3	46±6	9±3	1.1±0.7	-	M ₂₃ C ₆ /Laves
	56±3	26±4	16±3	4±3	-	Laves
600°C/5000 h	31±3	66±3	3±1	0.9±0.9	-	M ₂₃ C ₆
	65±7	25±9	9±1	1±1	-	M ₂₃ C ₆ /Laves
	66±3	16±2	16±3	-	-	Laves

Tabla 4.4: Composición química (% at) de los precipitados identificados en el acero F-82H mod.

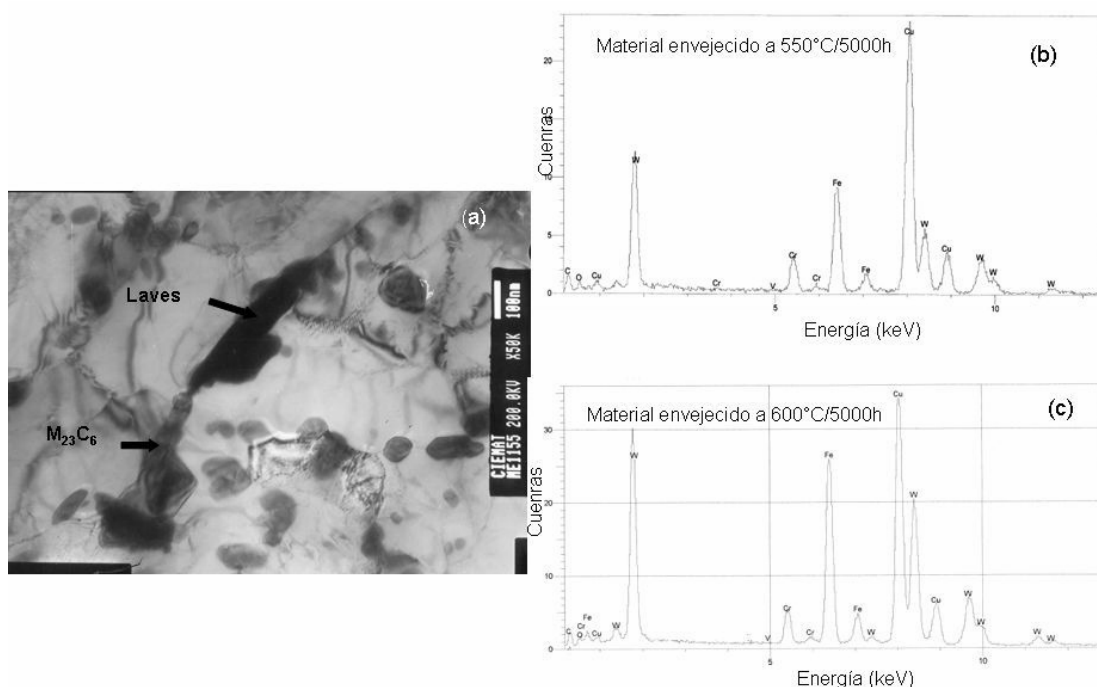


Figura 4.12: a) Precipitación de los carburos M₂₃C₆ y de las fases de Laves en los límites de grano de la austenita primaria en el acero F-82H mod. envejecido a 600°C/5000 h, b) EDX de las fases de Laves identificadas en el material envejecido a 550°C/5000h y c) EDX de las fases de Laves identificadas en el material envejecido a 600°C/5000h

Por tanto, los tratamientos térmicos aplicados al material han dado lugar a variaciones en la composición de los precipitados (figura 4.13). En el material envejecido a 600°C, los carburos presentan concentraciones en Cr más elevadas y menor contenido en Fe que en las otras condiciones de material estudiadas,

mientras que las concentraciones de W y V permanecen similares. Para los precipitados identificados como fases de Laves los análisis muestran mayores contenidos en Fe, menores concentraciones en Cr y los mismos contenidos en W comparados con el acero envejecido a 550°C. A diferencia con el tratamiento a 550°C, las fases de Laves analizadas a 600°C no contienen V.

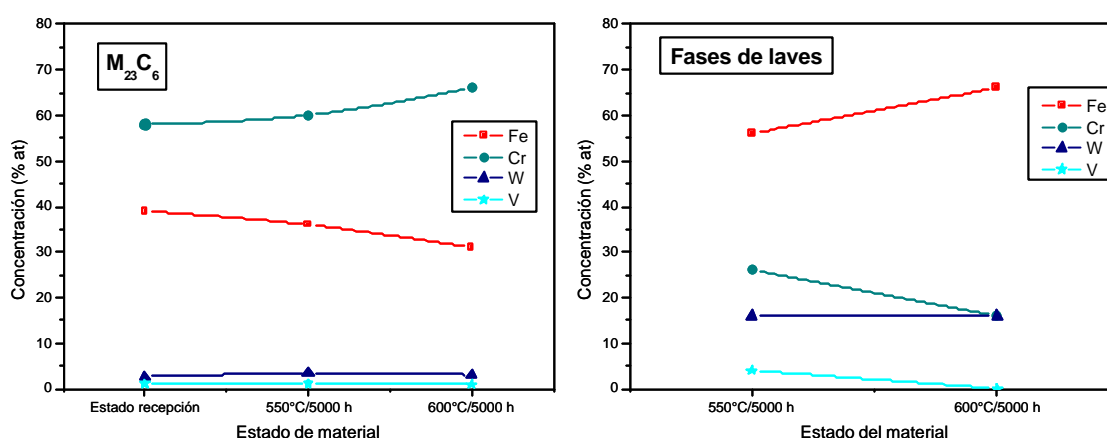


Figura 4.13: Efecto del envejecimiento térmico en la composición de los precipitados del acero F-82H-mod.

4.4 Propiedades mecánicas

4.4.1 Ensayos de dureza

Los valores de dureza Vickers (HV30) obtenidos en el acero F-82H-mod. están resumidos en la tabla 4.5. Cada valor representa el valor medio de los resultados obtenidos en las tres orientaciones espaciales (xy, yz y xz). En estado de recepción la aleación F-82H-mod presenta valores de dureza de aproximadamente 210 ± 3 . Como puede observarse en la tabla, este valor no varía significativamente por efecto del envejecimiento térmico, siendo los valores de dureza en el material envejecido prácticamente iguales a los del estado de recepción. Estos resultados concuerdan en gran medida con la estabilidad microestructural observada.

Estado del material	HV30
Estado de recepción	210±3
300°C/500h	211±4
300°C/1000h	212±3
300°C/5000h	215±3
400°C/500h	210±4
400°C/1000h	213±3
400°C/5000h	211±4
500°C/500h	210±2
500°C/1000h	212±3
500°C/5000h	213±4
550°C/5000h	211±4
600°C/5000h	212±3

Tabla 4.5: Medidas de dureza Vickers (HV30) en el acero F-82H-mod.

4.4.2 Ensayos de tracción

El estudio de las propiedades de tracción del acero F-82H mod. se realizó en estado de recepción y en el material envejecido térmicamente a 300°C, 400°C y 500°C durante 500, 1000 y 5000 horas. En todas estas condiciones el material fue ensayado a temperatura ambiente y a 300°C, 400°C y 500°C. Los valores de resistencia mecánica, límite elástico, alargamiento y reducción de área en función de la temperatura de ensayo están representados en las figuras 4.14, 4.15 y 4.16. Cada figura, como puede observarse, se corresponde con la representación de los valores obtenidos para cada temperatura de tratamiento térmico junto con los del estado de recepción, mientras que las curvas existentes dentro de cada gráfica representan tiempos de tratamiento diferentes.

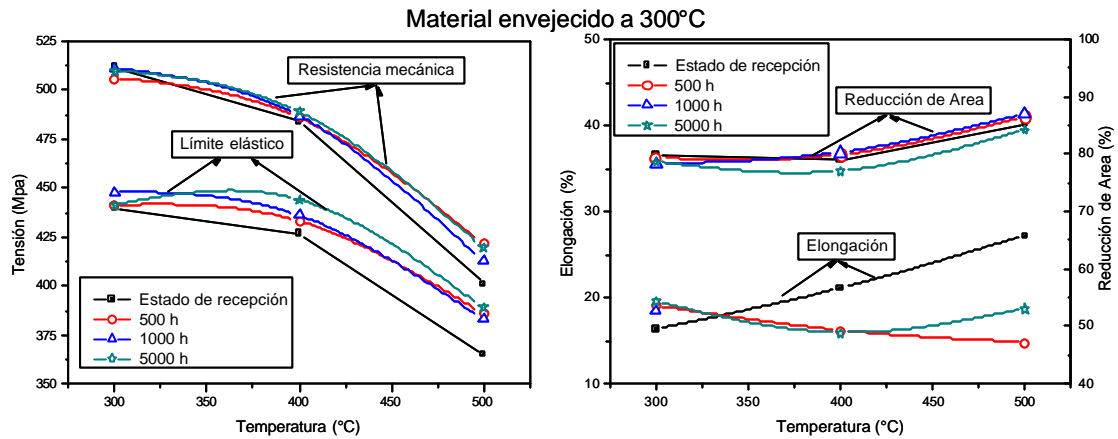


Figura 4.14: Propiedades de tracción del acero F-82H-mod en estado de recepción y envejecido térmicamente a 300°C.

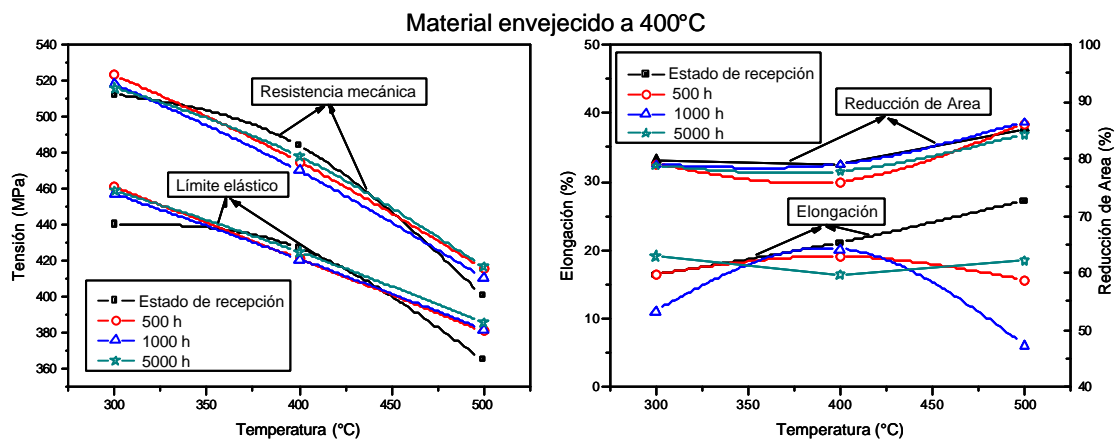


Figura 4.15: Propiedades de tracción del acero F-82H-mod en estado de recepción y envejecido térmicamente a 400°C.

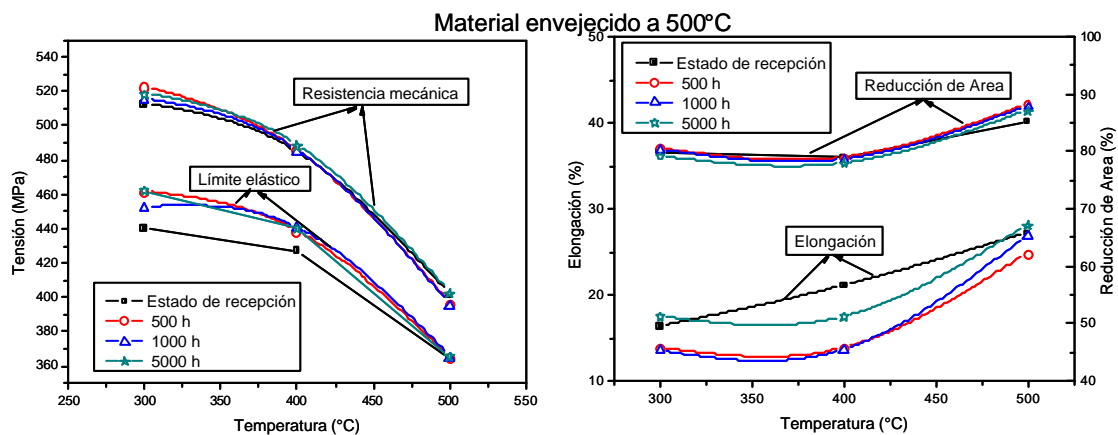


Figura 4.16: Propiedades de tracción del acero F-82H-mod en estado de recepción y envejecido térmicamente a 500°C.

Un resultado destacable es que, para cada temperatura de envejecimiento estudiada, los valores de resistencia mecánica y límite elástico obtenidos a una misma temperatura de ensayo son independientes de los tiempos de los tratamientos estudiados. Esta independencia del tiempo de envejecimiento con respecto a las propiedades mecánicas obtenidas a tracción también se pone de manifiesto si se representan los valores obtenidos para los cuales la temperatura de ensayo es la misma que la temperatura del tratamiento de envejecimiento, junto con los valores del material en estado de recepción (figura 4.17). En esta figura puede verse que no solamente se confirma que los valores de resistencia mecánica y límite elástico son independientes del tiempo del tratamiento térmico sino que, además, son prácticamente los mismos que en estado de recepción.

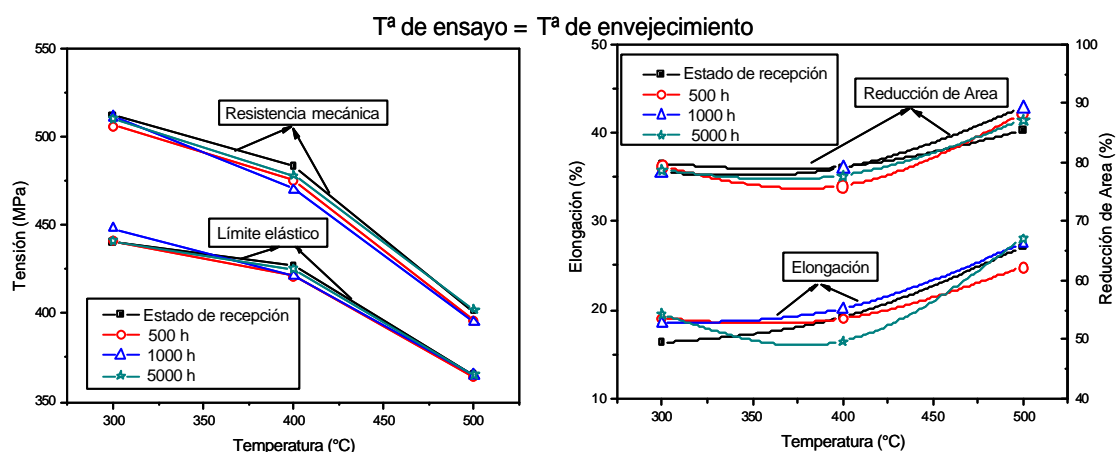


Figura 4.17: Propiedades de tracción del acero F-82H-mod en estado de recepción y envejecido térmicamente en los que la temperatura de ensayo es igual a la temperatura de envejecimiento.

Como complemento al estudio de las propiedades de tracción de este acero, se realizaron con posterioridad otra serie de ensayos en el material en estado de recepción y envejecido térmicamente a 550°C y 600°C durante 5000 horas (figura 4.18). En estas condiciones, el material fue ensayado a temperatura ambiente y en el rango de temperaturas comprendido entre 250°C y 650°C. Al igual que en los casos anteriormente estudiados, tampoco se observaron

variaciones de la resistencia mecánica y del límite elástico en función del estado de envejecimiento del material.

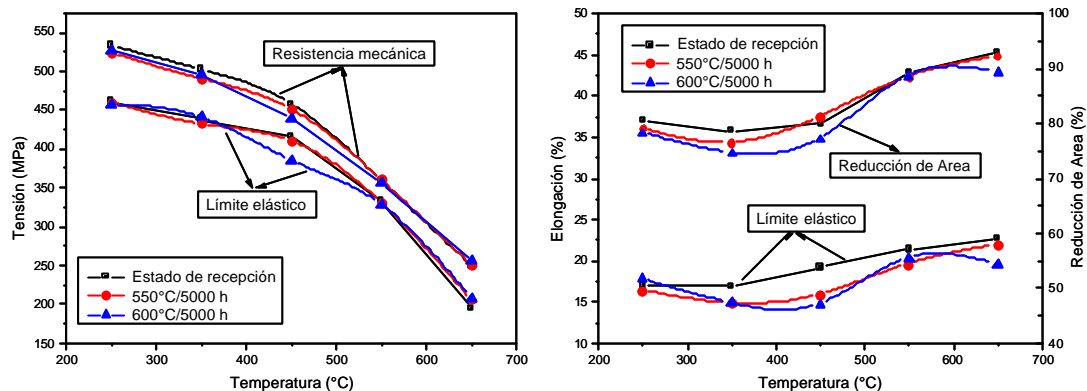


Figura 4.18: *Propiedades de tracción del acero F-82H-mod en estado de recepción y envejecido térmicamente a 550°C y 600°C durante 5000 horas.*

4.4.3 Ensayos Charpy

Las propiedades de resiliencia del acero F-82H mod. fueron estudiadas en el material en estado de recepción y en el material envejecido térmicamente a 550°C y 600°C durante 5000 h, utilizando probetas ISO-V con orientación TS.

En contraposición con los estudios de tracción, el comportamiento del acero F-82H mod. en los ensayos Charpy ha puesto de manifiesto diferencias en sus propiedades de resiliencia dependiendo de las condiciones del material, como puede verse en la figura 4.19.

El análisis de los resultados refleja que los valores de energía en la zona dúctil (“upper shelf”) disminuyen desde el estado de recepción a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta. Los valores medios de energía para cada estado de material en la zona dúctil corresponden a 261 J para el estado de recepción, 243 J y 214 J para el acero envejecido a 550°C y 600°C

respectivamente. No solamente este efecto se pone de manifiesto en la zona dúctil sino que además las curvas charpy obtenidas para las condiciones de material envejecido, están desplazadas hacia la derecha con respecto a la curva del F-82H mod. en estado de recepción.

Este desplazamiento de las curvas supone un incremento de la temperatura de transición frágil-dúctil en el acero tratado térmicamente, estando muy próxima a los 0°C en el material envejecido a 600°C.

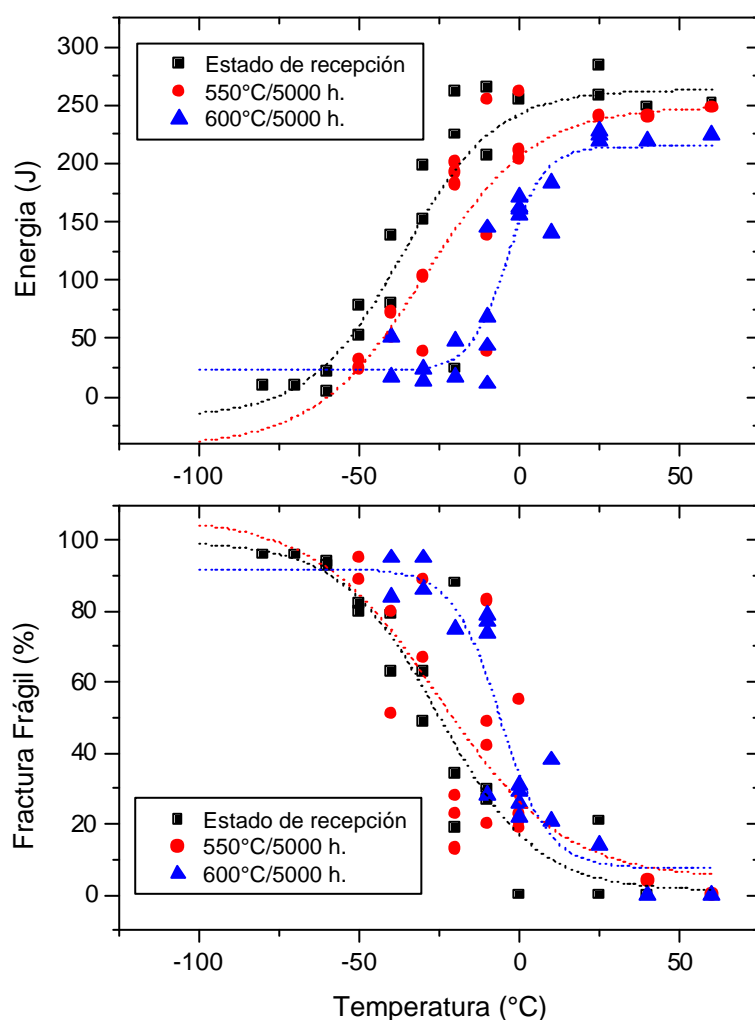


Figura 4.19: *Propiedades de impacto del acero F-82H-mod. en estado de recepción y envejecido térmicamente a 550°C y 600°C durante 5000 horas.*

4.4.4 Ensayos de fluencia

El estudio del comportamiento del acero F-82H mod. en los ensayos de fluencia se ha realizado en tres condiciones de material diferentes: material en estado de recepción y material envejecido a 550°C y 600°C durante 5000 horas.

Las curvas de fluencia (deformación frente tiempo a rotura) presentan los tres estados característicos de este tipo de ensayos. En la figura 4.20 se muestra un ejemplo de las curvas de fluencia correspondientes al acero envejecido a 550°C y 600°C durante 5000 horas ensayado a 600°C/140 MPa y 650°C/80 MPa.

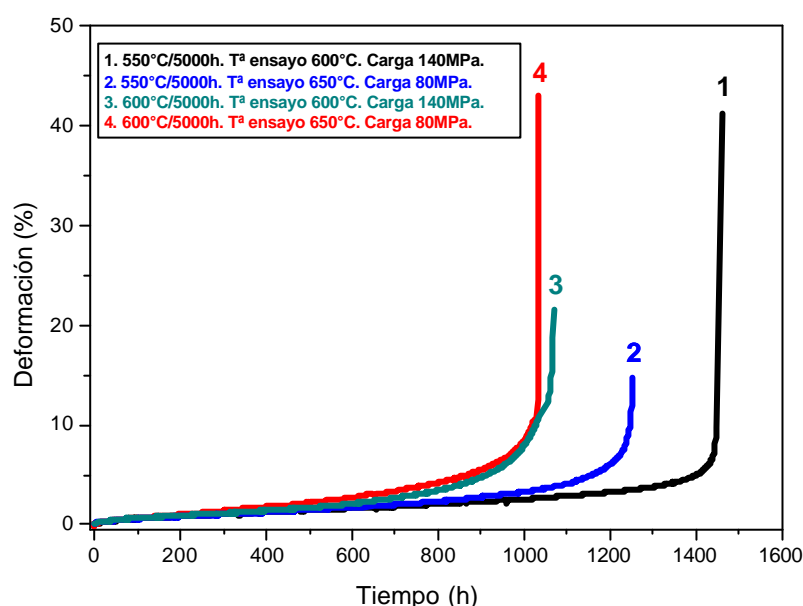


Figura 4.20: Curvas de fluencia representativas del acero F-82H mod. envejecido a 550°C y 600°C durante 5000 horas.

La evaluación de los resultados de fluencia se suelen representar en función del parámetro de Larson-Miller (4), también denominada curva patrón de fluencia, que engloba el tiempo hasta rotura y la temperatura del ensayo mediante la siguiente ecuación : $P = T (C + \log t)$, donde: T = Temperatura de ensayo (°C), C = Parámetro y t = Duración del ensayo (h).

La práctica común es dar al parámetro C el valor de 20, que es considerado como un valor aceptable para la mayoría de los materiales (5). Sin embargo, dependiendo de cada material el parámetro C puede estar comprendido entre 10 y 40 (6). En el caso del acero F-82H mod, y después de varias estimaciones, se le asignó a C un valor de 33 para un buen ajuste de la curva patrón.

Esta curva, dentro de ciertos límites, permite hacer estimaciones de la resistencia a fluencia de un material para tiempos de rotura y temperaturas no realizados experimentalmente.

Las resistencia a fluencia del acero F-82H mod. en las tres condiciones de material estudiadas en función del parámetro de Larson-Miller puede verse en la figura 4.21. Al igual que se observó en las propiedades de tracción, los niveles de resistencia en fluencia son los mismos independientemente del estado del material.

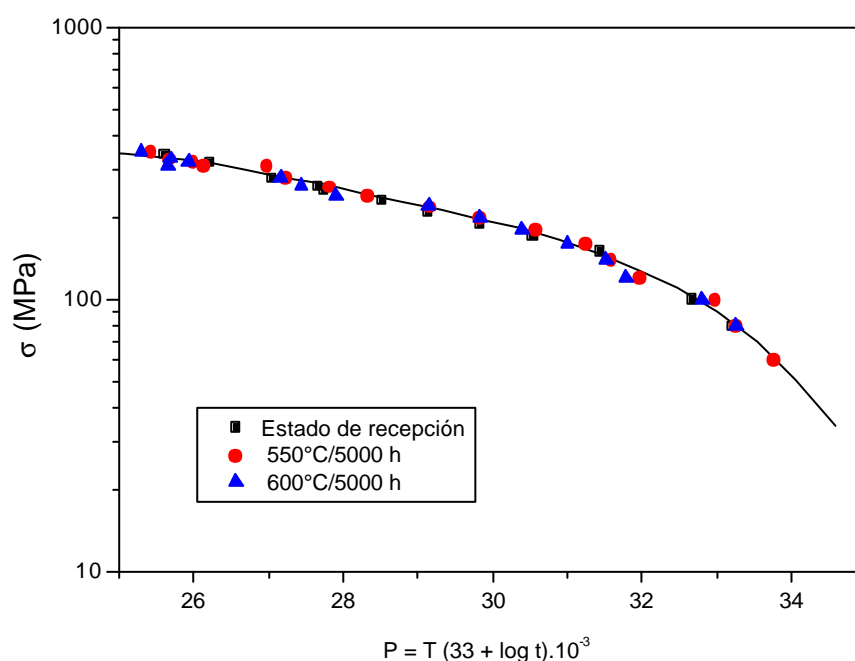


Figura 4.21: Curva patrón de fluencia del acero F-82H mod. en estado de recepción y envejecido térmicamente.

Otra forma de evaluar los datos obtenidos en los ensayos de fluencia es a través de la relación Monkman-Grant (7), figura 4.22, la cual correlaciona la velocidad mínima de fluencia con el tiempo de rotura mediante la ecuación: $\dot{\epsilon}_{\min} = K/t_r^b$ donde: $\dot{\epsilon}_{\min}$ = velocidad mínima de fluencia, t_r = tiempo de rotura y K = constante.

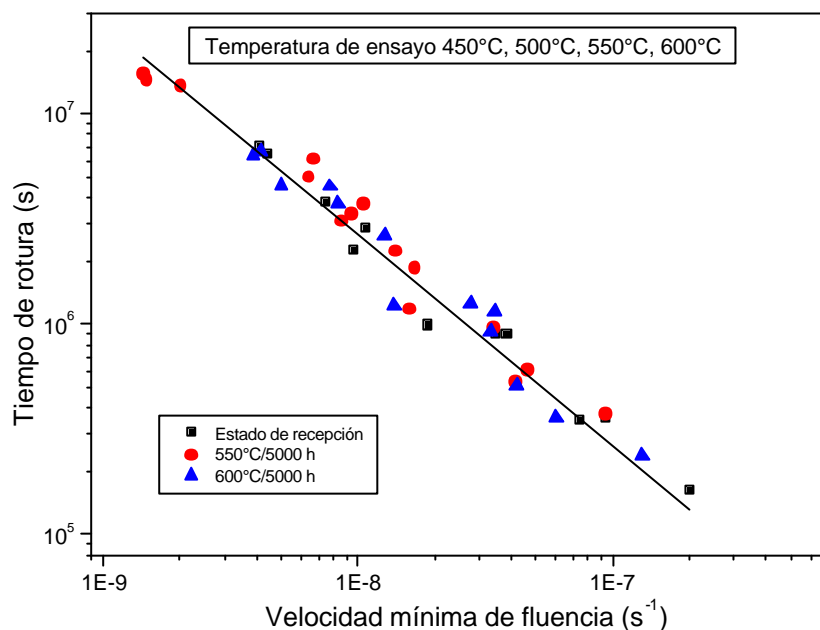


Figura 4.22: Relación entre el tiempo de rotura y la velocidad mínima de fluencia para el acero F-82H mod. en estado de recepción y envejecido térmicamente.

Para los tres estados de material ensayados se obtuvieron valores prácticamente iguales de la constante K , (tabla 4.6), indicando estos resultados que el acero F-82H mod. presenta un comportamiento de resistencia a fluencia similar en las condiciones estudiadas.

Estado del material	K
Estado de recepción	0.028
550°C/5000 h	0.024
600°C/5000h	0.028

Tabla 4.6: Valores del parámetro k de la relación Monkman-Grant calculados para el acero F-82H mod.

Para complementar los estudios de fluencia se seleccionaron algunas probetas (tabla 4.7) para identificar cualquier posible variación microestructural en el material como consecuencia de haberle aplicado una carga a elevadas temperaturas. Para estos estudios se utilizaron las técnicas de extracción de fases y TEM en replicas de carbón.

Estado del material	Tª de ensayo (°C)	Carga (MPa)	Tiempo de rotura (h)
550°C/5000 h	600	140	1463
	650	140	1035
600°C/5000 h	600	140	1253
	650	80	1048

Tabla 4.7: *Probetas de fluencia del acero F-82H-mod. seleccionadas para su estudio mediante las técnicas de extracción de fases y TEM.*

4.4.4.1 Caracterización microestructural de probetas ensayadas en fluencia

Extracción de fases

La extracción de fases se realizó en los materiales envejecidos térmicamente a 550°C y 600°C durante 5000 horas y ensayados en fluencia a 600°C/140 MPa y 650°C/80 MPa. La disolución anódica de la matriz para la extracción de los precipitados se efectuó en la zona tensionada de la probeta y en lo que se denomina cabeza, o zona de la muestra no tensionada (figura 4.23), con el objetivo de identificar cualquier posible variación de composición, tamaño y/o formación de nuevas fases como consecuencia de la tensión aplicada durante el ensayo.

En las figuras 4.24 a-b puede observarse como el mayor incremento en el porcentaje de residuo extraído se ha producido en la zona tensionada de las probetas ensayadas a 650°C: un 4,0% de residuo extraído para el material

inicialmente envejecido a 550°C, y un 5,4% para el material tratado térmicamente a 600°C.

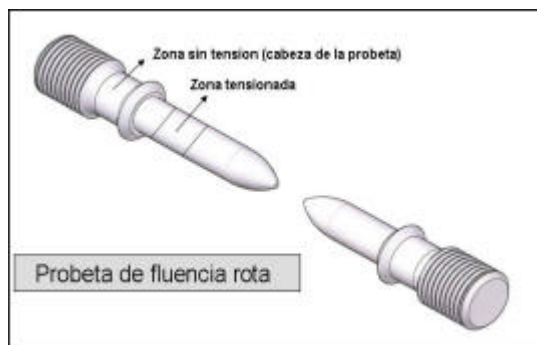


Figura 4.23: Esquema de una probeta de fluencia ensayada hasta rotura indicando las zonas en las que se ha realizado la extracción de fases.

En relación con los cambios de composición de las fases secundarias presentes en el acero, las variaciones más significativas han sido en el caso del W y del V en las zonas tensionadas de las probetas previamente envejecidas a 600°C y ensayadas a 650°C. En estas condiciones, el contenido en W ha decrecido desde un 13,9% (material envejecido a 600°C/5000 horas) hasta un 6,2% (material envejecido a 600°C/5000 horas y ensayado a 650°C/80MPa) mientras que la concentración de V aumenta desde un 1,3% en el material envejecido hasta un 2,2% en el material envejecido y ensayado a fluencia. Estos resultados parecen sugerir que en las zonas tensionadas de estas probetas ha podido tener lugar una nueva precipitación, disolución de algunos precipitados ricos en W, un crecimiento de los precipitados y/o un simple cambio de composición de dichos precipitados. Estos fenómenos han ocurrido como consecuencia de la tensión aplicada durante el ensayo y no como resultado de la temperatura ya que estas características no se han observado en las zonas sin tensión de las mismas probetas.

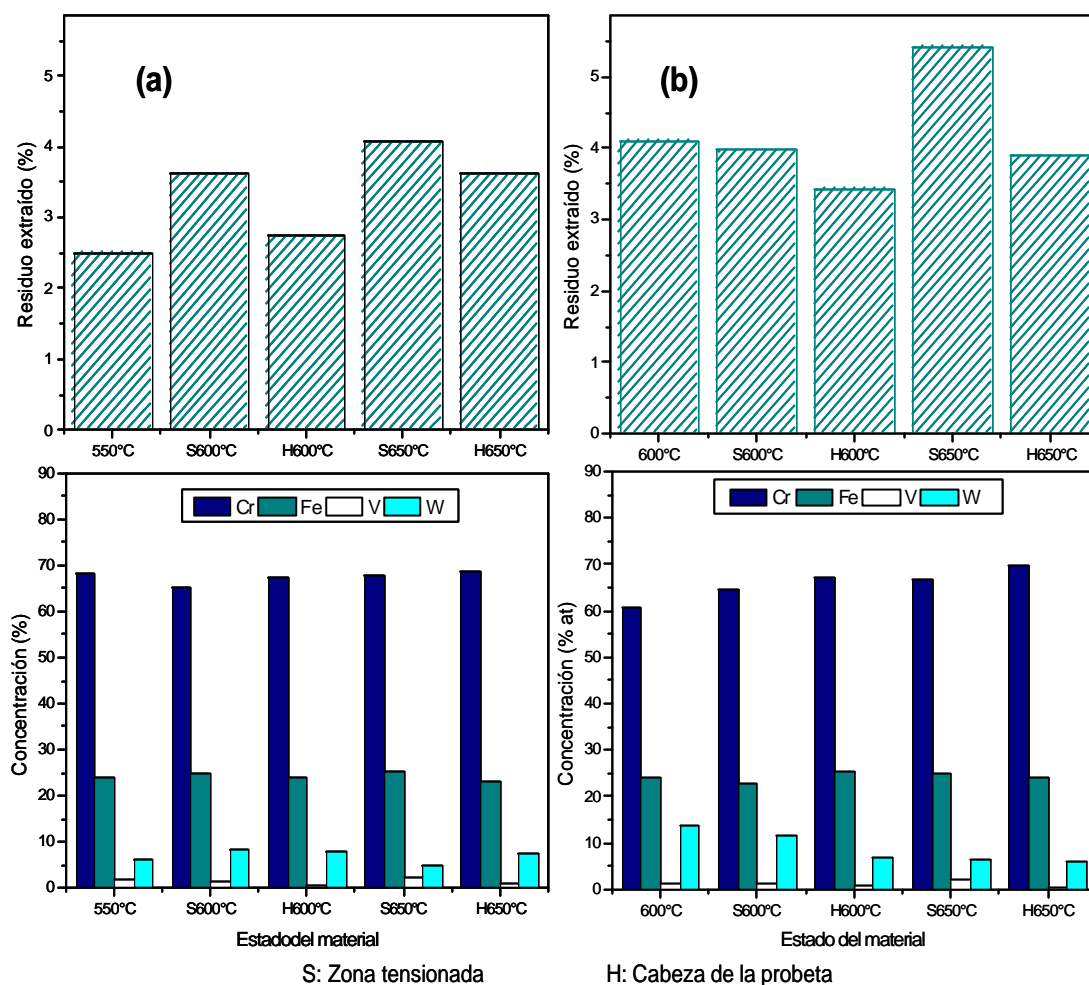


Figura 4.24: Extracción de fases del acero F-82H-mod envejecido: a) 550°C/5000 h y ensayado en fluencia a 600°C (140MPa, 1253 h) y a 650°C (80MPa, 1048 h) y b) 600°C/5000 h y ensayado en fluencia a 600°C (140MPa, 1253 h) y a 650°C (80MPa, 1048 h).

Microscopía electrónica de transmisión

Para clarificar las variaciones de composición del W y del V observadas en la extracción de fases se procedió a la preparación de réplicas de carbón en muestras procedentes de las zonas tensionadas de las probetas envejecidas a 550°C y 600°C durante 5000 horas y ensayadas a 650°C y 80MPa.

Para el material envejecido a 550°C y ensayado en fluencia a 650°C/80MPa/1035 h, se observaron tres tipos de precipitados: carburos de Cr del tipo $M_{23}C_6$, fases

de Laves y precipitados con una composición intermedia entre ambos. Se observaron, además, cambios en la concentración de algunos elementos como consecuencia de haber estado el material sometido a una tensión a elevada temperatura (tabla 4.8). En los carburos, el contenido en Fe decreció mientras que la concentración de Cr se incrementó, permaneciendo sin variaciones las de W y V. Esta tendencia puede ser observada en la figura 4.25. Con respecto a las fases de Laves, la concentración de Fe aumentó, la de Cr decreció y la de W permaneció constante, no habiéndose detectado V en este tipo de precipitados después del ensayo de fluencia. Sin embargo, hay que destacar que en esta condición de material estudiada, los análisis de algunos precipitados mostraron altas concentraciones de V. Estos análisis podrían corresponder, en algunos casos, a precipitados con una composición intermedia entre los carburos $M_{23}C_6$ y carburos ricos en V (MC/M_4C_3) y, en otros, a fases secundarias con una composición que varía entre la de las fases de Laves y la de carburos ricos en V (MC/M_4C_3). Este tipo de partículas con alto contenido en V no se detectaron aisladamente, sino que siempre se observaron asociadas a los carburos de Cr o a las fases de Laves (figura 4.26).

Estado del material	Fe	Cr	W	V	Ta	Identificación
550°C/5000 h + 650°C/80Mpa/1035 h	28±2	68±2	2 ±1	1.1±0.4	-	$M_{23}C_6$
	26±2	55±7	2.8±0.4	15±9	-	$M_{23}C_6/MC$ ó M_4C_3
	66±9	25±9	9±2	2±2	-	$M_{23}C_6/Laves$
	56±2	19±8	5±6	18±4		Laves/ MC ó M_4C_3
	67±4	18±5	14±2	-	-	Laves

Tabla 4.8: Composición química (% at) de los precipitados identificados en el acero F-82H mod. envejecido a 550°C/5000 h y ensayado en fluencia.

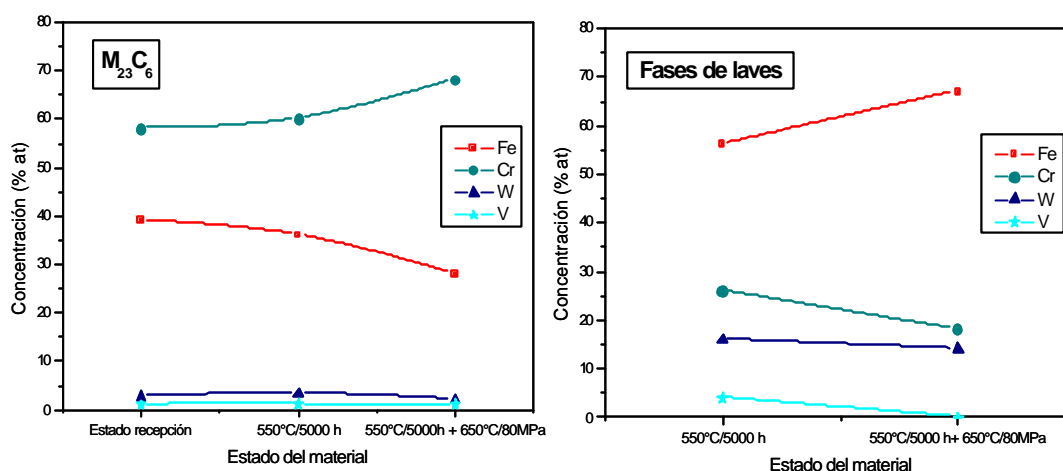


Figura 4.25: Efecto del ensayo de fluencia en la composición química de los precipitados del acero F-82H mod. envejecido a 550°C/5000 h.

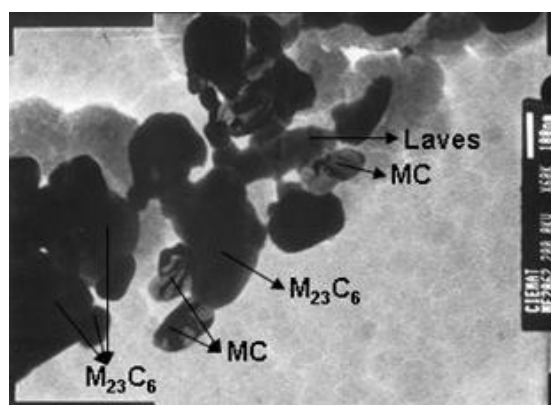


Figura 4.26: Precipitados identificados en el acero F-82H mod. envejecido térmicamente a 550°C/5000h y ensayado en fluencia.

En el material envejecido a 600°C y ensayado en fluencia a 650°C/80MPa/1048 h, se observó una tendencia similar de variación en la composición de los carburos de Cr (tabla 4.9) que en la condición anteriormente expuesta, aunque menos pronunciada. El contenido en Fe decrece y el de Cr aumenta, mientras que las concentraciones de W y V permanecen constantes (figura 4.27). Por el contrario, la composición de las fases de Laves no experimenta una variación significativa por el efecto de la tensión a alta temperatura (figura 4.27). También se observaron precipitados ricos en V asociados a los carburos de Cr y/o a las fases

de Laves. Sin embargo, a diferencia del material envejecido a 550°C/5000 h y ensayado en fluencia (650°C/80MPa/1035 h), sí que se observaron precipitados independientes con altas concentraciones en V (MC/M_4C_3), además de contener Ta y Cr (tabla 4.9).

Estado del material	Fe	Cr	W	V	Ta	Identificación
600°C/5000 h + 650°C/80MPa/1048 h	26±2	70±2	2.7 ±0.6	1±1	-	$M_{23}C_6$
	42±9	50±11	8±2	0.3±0.3		$M_{23}C_6$ /Laves
	67±2	14±1	18±2	-	-	Laves
	50±7	15±2	15±2	20±7		Laves/ MC ó M_4C_3
	-	10±3	-	85±3	4±2	MC ó M_4C_3

Tabla 4.9: Composición química (% at) de los precipitados identificados en el acero F-82H envejecido a 600°C/5000 h y ensayado en fluencia.

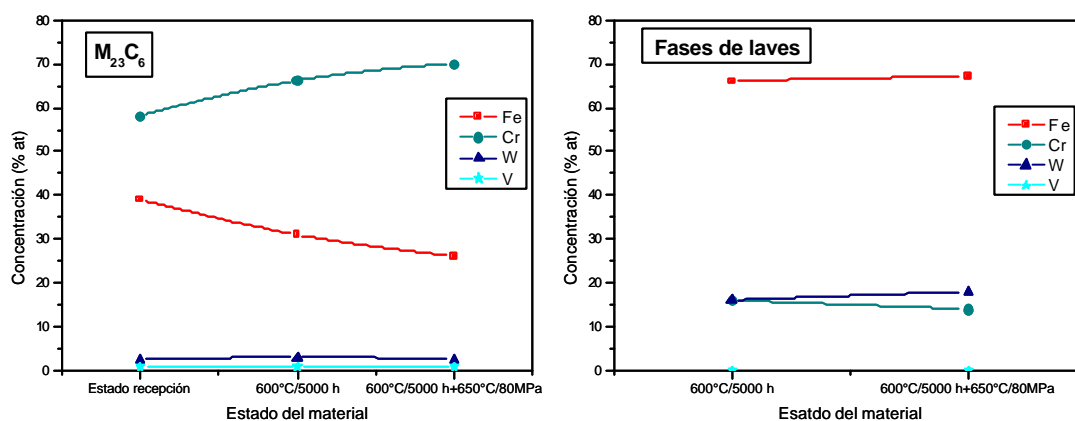


Figura 4.27: Efecto del ensayo de fluencia en la composición de los precipitados del acero F-82H-mod envejecido a 600°C/5000 h.

4.5 Referencias

1. R. Schäublin, P. Spätig y M. Victoria, *Journal of Nuclear Materials*, 258-263 (1998), 1178.
2. M.H. Mathon, Y. De Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, C.H. de Novion y A. Alamo. *Effects of Radiation on Materials: 20th International Symposium, ASTM STP 1405*, S.T. Rosinski, M.L. Grossbeck, T.R. Allen, and A.S. Kumar eds, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2002.
3. Y. De Carlan, A. Alamo, M.H. Mathon, G. Geoffroy and A. Castaing, *Journal of Nuclear Materials*, 283-287 (2000), 672.
4. F.R. Larson and J. Miller. *Transaction of the ASME* (1952), 765.
5. Assesment of Creep-Rupture Properties. Mechanical Testing. ASM Handbook, Vol.8, 333.
6. R. Viswanathan, *Damage Mechanisms and Life Assesment of High-Temperature Components*. ASM International (1989), 66.
7. F.C. Monkman y N.J. Grant, *ASTM Proceedings*, 56 (1956), 593.

CAPÍTULO IV

Resultados experimentales del acero Eurofer'97

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ACERO EUROFER'97

5.1 Condiciones estudiadas

El acero Eurofer'97 se recibió con un tratamiento de normalizado a 980°C durante 27 minutos seguido de un tratamiento de revenido a 760°C durante 90 minutos con enfriamiento al aire. El material ha sido caracterizado microestructuralmente y mecánicamente en estado de recepción y después de ser sometido a tratamientos térmicos de envejecimiento a 400°C, 500°C y 600°C durante 1000, 5000 y 10000 horas. La matriz de ensayos realizados en esta aleación está reflejada en la tabla 5.1.

Estado del material	M.O	SEM	TEM/EDX		Extracción de Fases		Dureza HV30	Ensayos de Tracción	Ensayos de Fluencia	Ensayos Charpy	Tenacidad
			Muestras delgadas	Replicas	EDX (SEM)	DRX					
Estado de recepción	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1000 h	✓	✓			✓	✓	✓	✓			
400°C 5000 h	✓	✓			✓	✓	✓	✓			
10000 h	✓	✓			✓	✓	✓	✓			
1000 h	✓	✓			✓	✓	✓	✓			
500°C 5000 h	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	
10000 h	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓		✓	
1000 h	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
600°C 5000 h	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓		✓	
10000 h	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓

Tabla 5.1: Matriz de ensayos realizados en el acero Eurofer'97.

5.2 Composición química

Se efectuaron análisis de la composición química de la aleación Eurofer'97 en el departamento de química del Ciemat con el objeto de verificar que se habían cumplido los requerimientos de composición para este tipo de materiales (tabla 3.2, sección 3.1.2). Los resultados obtenidos junto con los del fabricante están recogidos en la tabla 5.2.

Los resultados de los análisis químicos muestran que se han cumplido bastante bien los requerimientos relativos a la concentración de los elementos de aleación. Solamente se ha detectado un ligero incremento de la concentración del Ta, siendo más significativo este incremento en los análisis efectuados por el fabricante que en los realizados en el Ciemat.

ELEMENTOS	Eurofer´97	
	Fabricante (% wt)	Ciemat (% wt)
C	0,11	0,11
Cr	8,82	8,7
W	1,09	1
Ta	0,13	0,10
V	0,20	0,19
Mn	0,47	0,44
Si	0,040	0,041
P	0,005	-
S	0,004	0,004
Mo	<0,0010	<0,0020
Ti	0,005	0,0035
Ni	0,020	0,018
Cu	0,0016	0,0051
Co	0,006	<0,005
Al	0,009	0,0015
Nb	0,0016	<0,0010
B	<0,0010	-
As	<0,005	-
Sn	<0,005	<0,005
Zr	<0,005	<0,002
Sb	<0,005	<0,005
O	0,0010	0,0010
N	0,022	0,022

Tabla 5.2: Composición química de la aleación de activación reducida Eurofer´97.

5.3 Caracterización microestructural en estado de recepción

5.3.1 Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido

La aleación Eurofer´97 es un acero con una matriz completamente martensítica, libre de ferrita δ , con subgranos de martensita formados en el interior de los granos de la austenita primaria. Las figuras 5.1 y 5.2 muestran unas

micrografías representativas de la microestructura de este acero en estado de recepción. El acero Eurofer´97 presenta una estructura fina con un tamaño de grano ASTM de austenita primaria en el rango de 10 a 11,5, equivalente a un tamaño de grano comprendido entre 6,7 y 11 μ m.

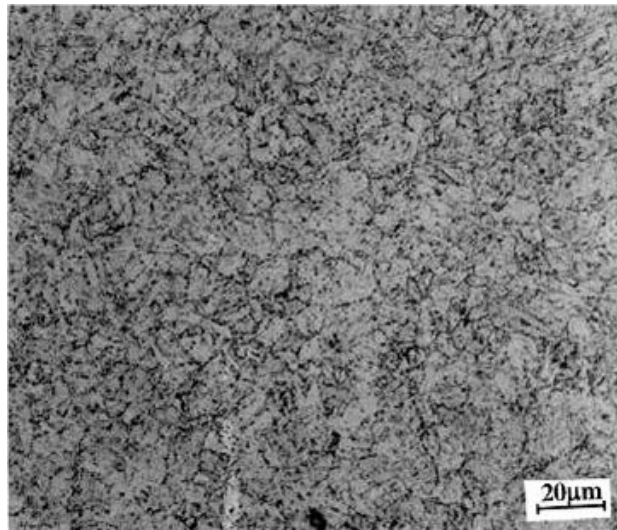


Figura 5.1: Micrografía óptica del acero Eurofer´97 en estado de recepción.

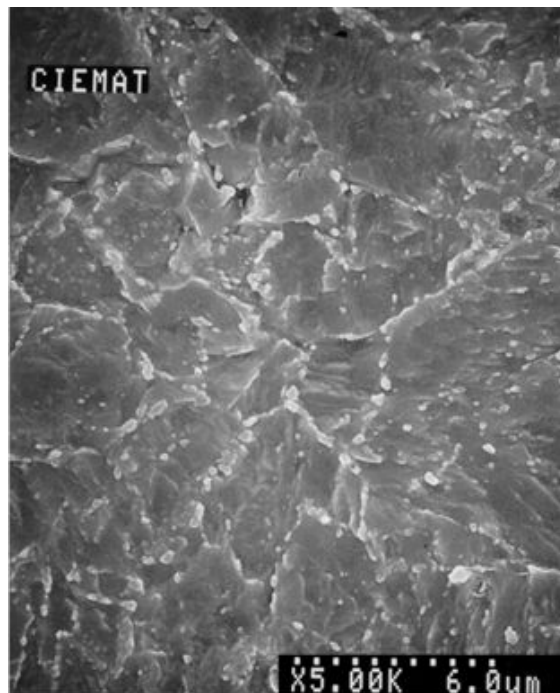


Figura 5.2: Imagen obtenida por SEM del acero Eurofer´97 en estado de recepción.

Como puede apreciarse en las micrografías el tratamiento de revenido ha producido abundante precipitación de carburos distribuidos en los límites de grano de la austenita primaria, en los límites de las placas de martensita y en el interior de las mismas.

Las observaciones microscópicas también revelaron la presencia de inclusiones distribuidas al azar y con forma esférica en la mayoría de los casos (figura. 5.3), aunque también se observaron algunas con una morfología alargada. Estas inclusiones fueron analizadas mediante EDX en el SEM. Los análisis mostraron varios tipos de inclusiones en función de su composición: inclusiones de MnS, inclusiones ricas en Ta, e inclusiones de óxidos complejos o posibles espinelas con cantidades variables de Al, Fe, Cr, Ti y V (figura. 5.4). Se midió el tamaño de estas inclusiones, obteniéndose valores de entre 1-2 μ m para las inclusiones de MnS, entre 0,5 y 1,5 μ m para las inclusiones ricas en Ta, y aproximadamente 4 μ m para las inclusiones formadas por los óxidos complejos.

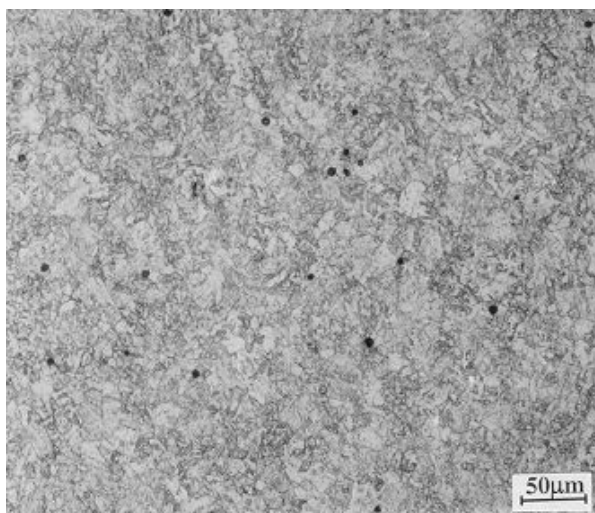


Figura 5.3: *Micrografía de las inclusiones observadas en el acero Eurofer´97 en estado de recepción.*

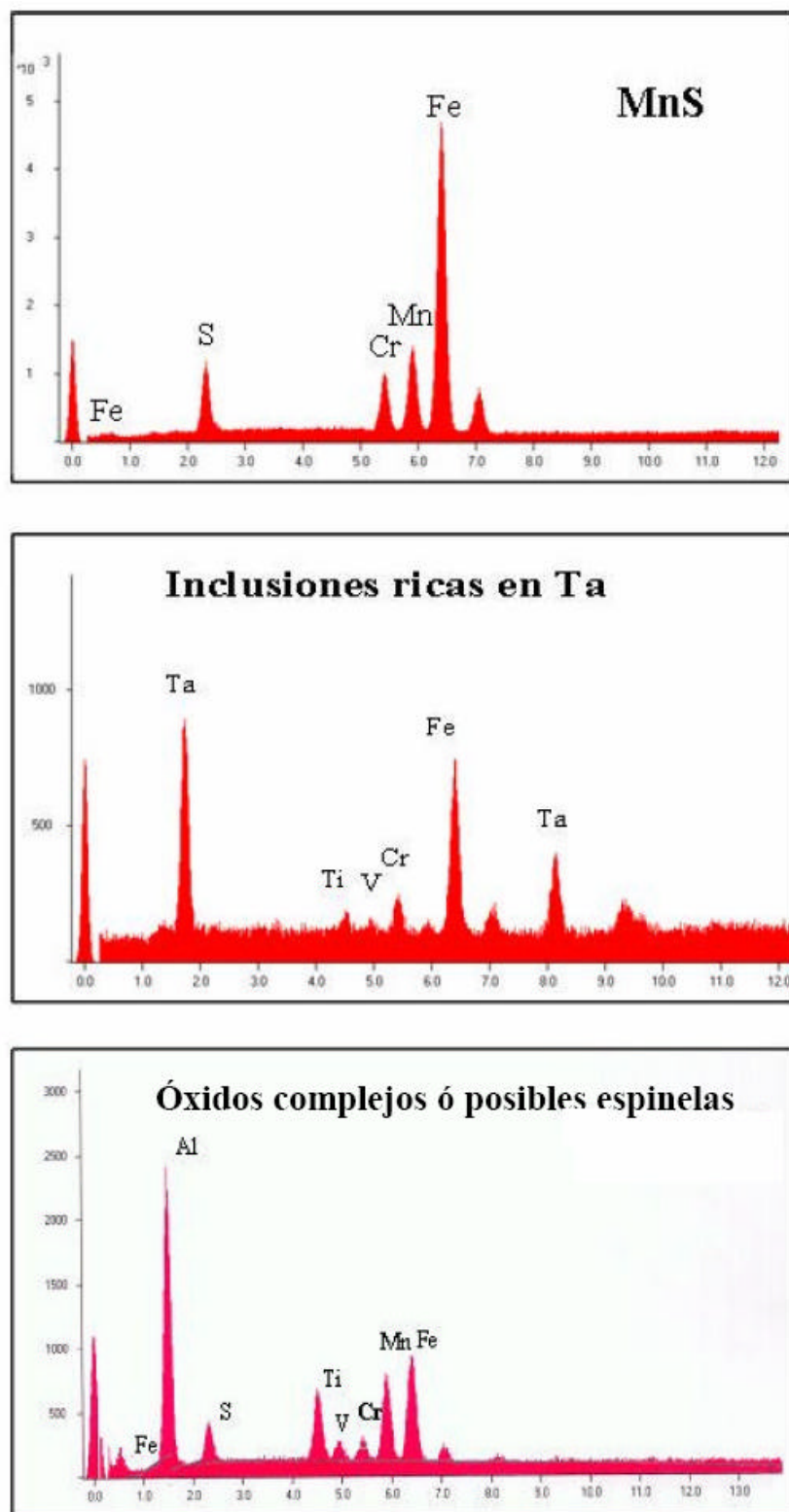


Figura 5.4: Análisis por EDX de los diferentes tipos de inclusiones presentes en el acero Eurofer'97 en estado de recepción.

5.3.2 Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 5.5 se muestra una micrografía representativa de la microestructura del acero Eurofer´97 obtenida mediante TEM. La estructura se caracteriza por granos de austenita primarios dentro de los cuales se han formado placas (*laths*) de martensita con una anchura media de $0,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$.

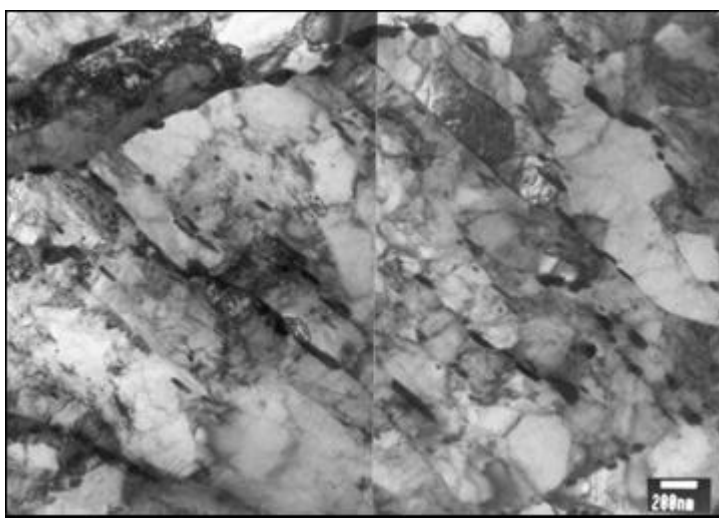


Figura 5.5: Micrografía obtenida por TEM del acero Eurofer´97 en estado de recepción.

El estudio de la composición química de las fases secundarias existentes en este material se realizó mediante análisis EDX en replicas de carbono. Con esta técnica se identificaron dos tipos de fases: precipitados ricos en Cr y precipitados ricos en Ta y/o V, figura 5.6.

La fase mayoritariamente precipitada corresponde a los precipitados ricos en Cr, situados principalmente en los límites de grano de la austenita primaria y en los límites de las placas de martensita aunque también se detectaron fases de este tipo formados en el interior de las placas de martensita. Estas partículas fueron identificadas como carburos de Cr del tipo $M_{23}C_6$, de acuerdo con los resultados de difracción de electrones y difracción de rayos-X. Su morfología es

variada al igual que su tamaño, observándose carburos con forma globular, como forma alargada o en placas, y con formas geométricas irregulares. Con respecto al tamaño de este tipo de precipitados, las medidas de diámetro se han realizado independientemente del tipo de morfología, siendo su tamaño variable entre 25 y 200nm.

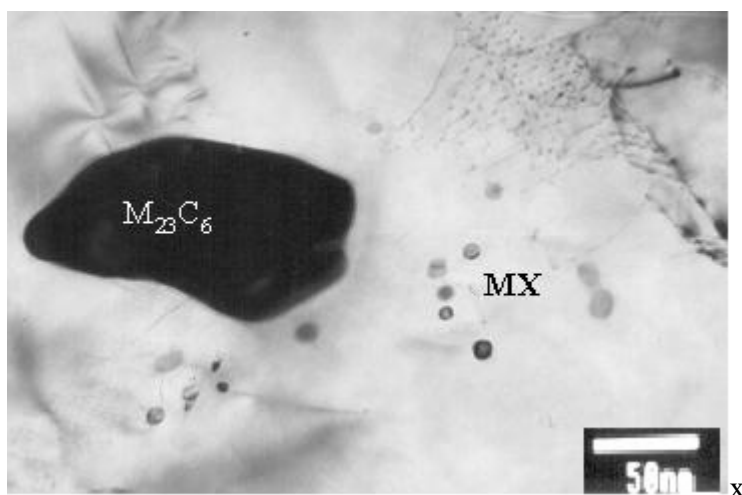


Figura 5.6: Tipos de fases secundarias identificadas en el acero Eurofer'97 en estado de recepción.

Estos carburos de Cr están formados mayoritariamente por Cr, Fe y W, con concentraciones medias (% atómico) de: 66 ± 1 Cr / 31 ± 1 Fe / $1,9 \pm 0,2$ W. En algunos análisis se encontró V reemplazando al W, mientras que en otros se detectó V junto con el Cr, Fe y W.

En estado de recepción el otro tipo de fase secundaria identificada fueron los precipitados tipo MX ricos en Ta y/o V. Este tipo de partículas se encuentran precipitadas fundamentalmente en el interior de las placas de martensita. Su tamaño es menor que los carburos de Cr, oscilando entre 8nm y 40nm. Se han identificado tres tipos de morfologías después del tratamiento de revenido (figura 5.7): el tipo I es el más numeroso y presentan una forma esférica,

tratándose de partículas MX ricas en Ta ó en V; el tipo II son precipitados muy finos con morfología en forma de placas y ricos en V; y el tipo III corresponde a una morfología específica denominada “V-wing”, en la cual las partículas de V se forman a partir de los precipitados ya existentes de Ta, dando la apariencia de unas alas.

Las análisis EDX realizados en réplicas de carbón para prevenir los efectos de la matriz mostraron que los precipitados ricos en Ta contenían entre un 60 y 80% at de Ta y un 20% at de V. En el caso de los MX ricos en V la concentración fue de ~ 70% at de V y de ~ 15% at de Ta. También se analizaron precipitados con cantidades iguales de Ta y de V (← 45% at). Además de Ta y de V como elementos principales, también se detectó, en la mayoría de los análisis, Fe y Cr.



Figura 5.7: Tipos de morfologías identificadas en el acero Eurofer´97 en estado de recepción.

5.4 Caracterización microestructural del material envejecido térmicamente

5.4.1 Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido

Partiendo del material en estado de recepción, el acero Eurofer´97 fue envejecido térmicamente a 400°C, 500°C y 600°C durante 1000, 5000 y 10000 horas. Mediante microscopía óptica no se observó ninguna variación

microestructural con respecto al estado de recepción. El tamaño de grano en todas las condiciones de material estudiadas presentó los mismos valores que en estado de recepción como puede observarse en la tabla 5.3.

Estado del material	ASTM	mm
Estado de recepción	10-11,5	6,7-11
400°C/1000h	11-11,5	6,7-8
400°C/5000h	10,5-11	8-9,4
400°C/10000h	10,5-11	8-9,4
500°C/1000h	11-11,5	6,7-8
500°C/5000h	10,5-11	8-9,4
500°C/10000h	10-11	8-11
600°C/1000h	10-11	8-11
600°C/5000h	10-11	8-11
600°C/10000h	10-11	8-11

Tabla 5.3: *Tamaño de grano del acero Eurofer'97.*

En las figuras 5.8-5.10 se muestran una serie de micrografías representativas de la microestructura del acero Eurofer'97 en cada una de las condiciones estudiadas. Mediante SEM tampoco se detectó ningún cambio microestructural en la aleación.

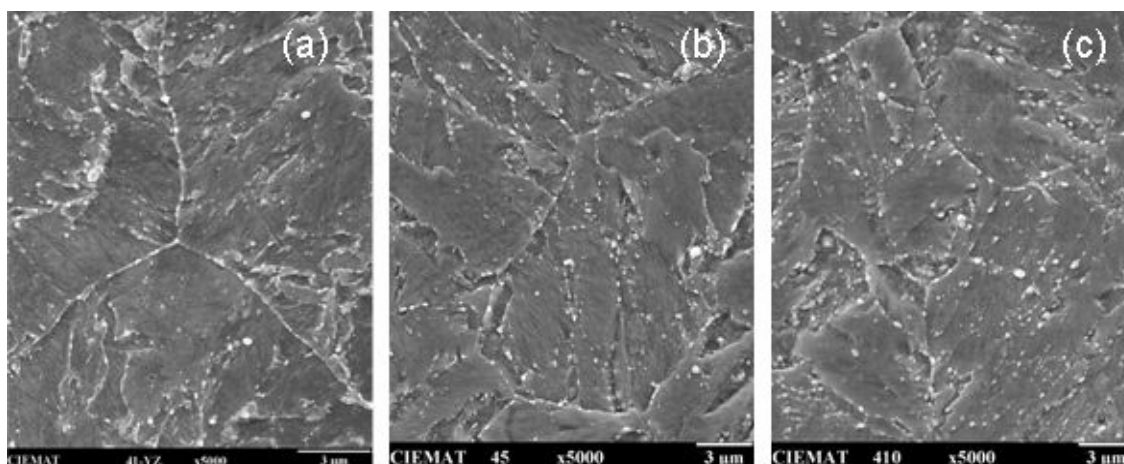


Figura 5.8: *Imágenes del acero Eurofer'97 envejecido a 400°C: a) 1000h, b) 5000h y c) 10000h.*

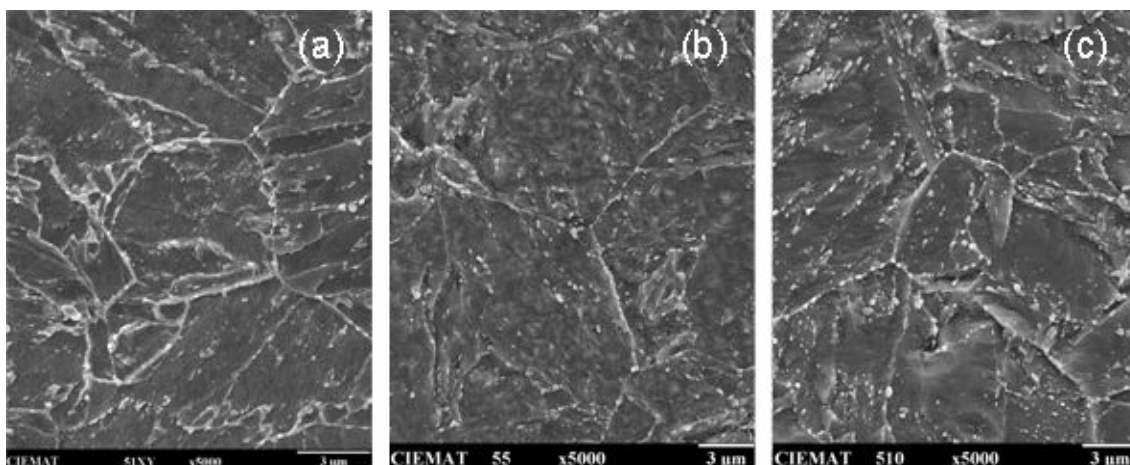


Figura 5.9: Imágenes del acero Eurofer'97 envejecido a 500°C: a) 1000h, b) 5000h y c) 10000h.

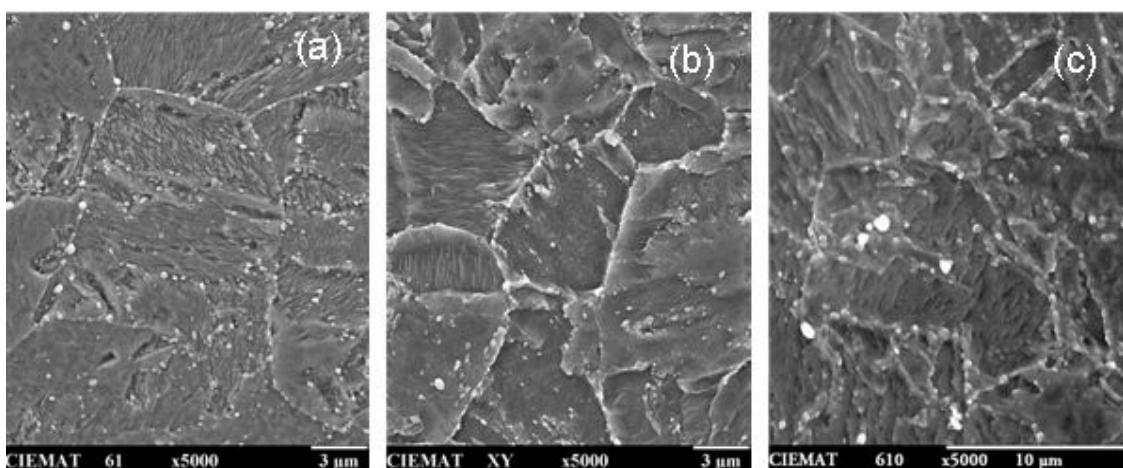
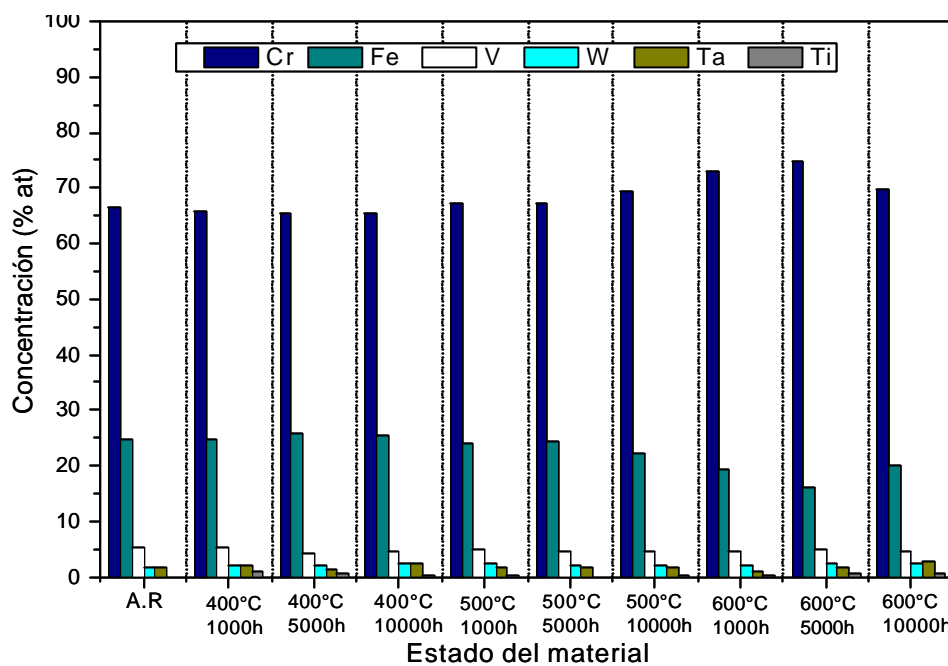


Figura 5.10: Imágenes del acero Eurofer'97 envejecido a 600°C: a) 1000h, b) 5000h y c) 10000h.

5.4.2 Extracción de fases y difracción de rayos X

La extracción de fases se realizó en todas las condiciones de material estudiadas (tabla 5.1). Los resultados (figura 5.11) no mostraron un incremento significativo del porcentaje de residuo extraído en el material envejecido comparado con el estado de recepción. En todos los estados del material, la cantidad de residuo extraído se encuentra dentro del rango comprendido entre un 2,2% y un 2,9%.



A.R: Estado de recepción

Figura 5.11 : Resultados de la extracción de fases del acero Eurofer'97.

Estos resultados parecen indicar que durante los tratamientos de envejecimiento no ha precipitado ninguna fase nueva y que no se ha producido un crecimiento considerable de los precipitados ya existentes.

Los análisis EDX efectuados en el residuo extraído indicaron la presencia de Cr, Fe, V, W, Ta y Ti. Excepto el Ti, todos los demás elementos fueron detectados en estado de recepción. En las figuras 5.12 y 5.13 están representadas las variaciones en el residuo extraído de los elementos de aleación en función del tiempo de envejecimiento para cada temperatura, y en función de la temperatura para cada tiempo de envejecimiento, respectivamente. En estas figuras se puede observar que la concentración de V, W, Ta y Ti permanece prácticamente constante en todas las condiciones del material. La variación más significativa se ha producido en el caso del Cr y del Fe a 600°C/5000 horas. La concentración de Cr varió desde un 66,6 % at en estado de recepción hasta un

74,8% at para el material tratado térmicamente a 600°C durante 5000 horas, mientras que el contenido en Fe decreció desde un 24,6% at (estado de recepción) hasta un 16 % at (600°C/5000 horas). También se observó una tendencia similar en la variación del Fe y del Cr en el material envejecido a 500°C y 600°C durante 10000 horas, aunque menos pronunciada.

Los estudios de difracción de rayos X mostraron los mismos tipos de precipitados independientemente del estado del material: carburos del tipo $M_{23}C_6$ como precipitados predominantes y partículas con la estructura típica del TaC. Como ejemplo, en la figura 5.14 a-d, se muestran los diagramas de difracción correspondientes al material en estado de recepción y envejecido térmicamente a 400°C, 500°C y 600°C durante 10000 horas.

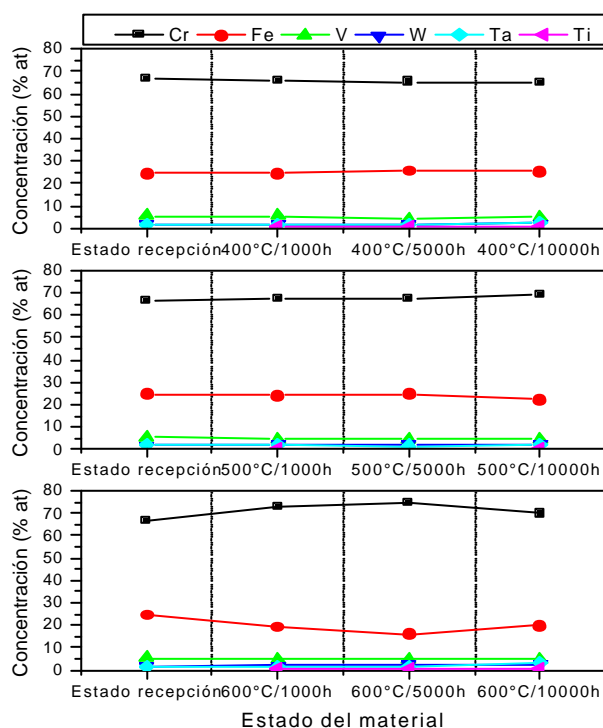


Figura 5.12: Variación de la concentración de los elementos de aleación en el acero Eurofer´97 envejecido térmicamente. Influencia del tiempo de envejecimiento.

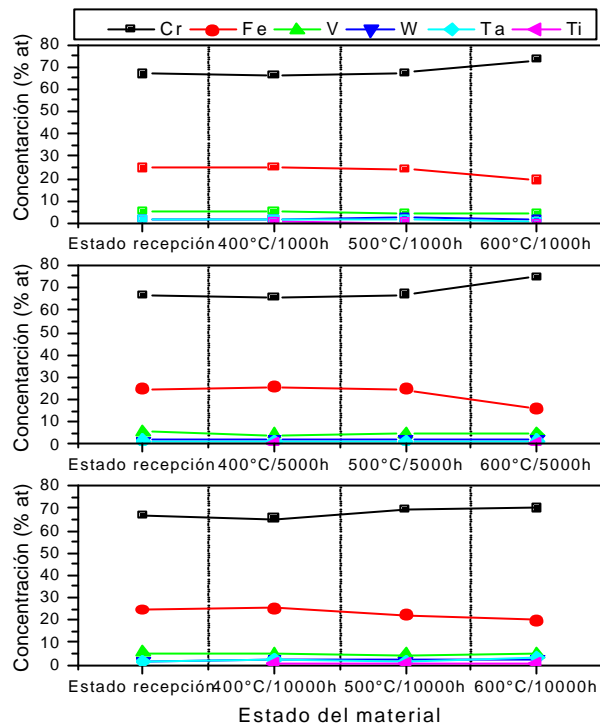


Figura 5.13: Variación de la concentración de los elementos de aleación en el acero Eurofer'97 envejecido térmicamente. Influencia de la temperatura de envejecimiento.

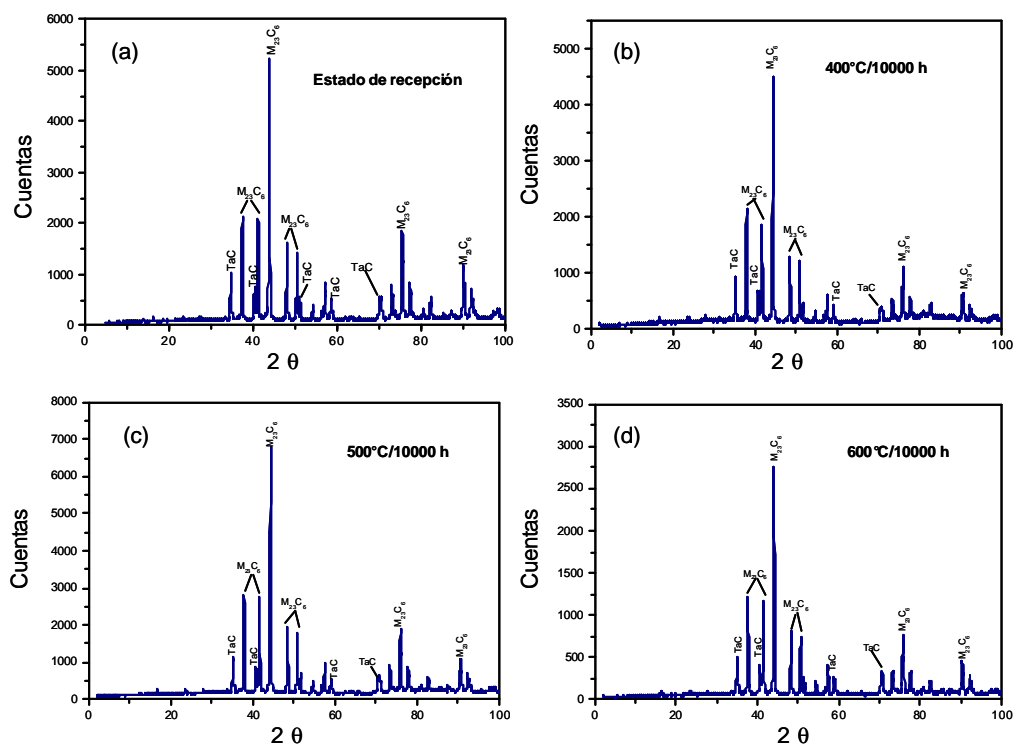


Figura 5.14: Espectros de difracción de rayos X del acero Eurofer'97: a) estado de recepción, b) material envejecido a 400°C/10000h, c) material envejecido a 500°C/10000h y d) material envejecido a 600°C/10000h.

5.4.3 Microscopía electrónica de transmisión

El acero Eurofer'97 presenta características microestructurales similares al estado de recepción después de los tratamientos térmicos estudiados (véase tabla 5.1). La anchura de las placas de martensita es prácticamente igual para todos los estados de material, como puede verse en la figura 5.15. Solamente se observó una mayor dispersión de los resultados para el material envejecido a 500°C durante 10000 horas.

Por otra parte, en los materiales envejecidos a 500°C/10000 horas y 600°C/10000 horas se observaron algunas diferencias microestructurales que no fueron detectadas en los demás casos. En estas condiciones de envejecimiento se observó la presencia ocasional de granos equiáxicos (figura 5.16), como consecuencia probablemente de un proceso de recrystalización. En la mayoría de los casos, estos granos están decorados en sus límites con carburos de gran tamaño, de hasta 350 nm, del tipo $M_{23}C_6$. Además, estos granos con morfología equiáxica presentaban la peculiaridad de que en su interior existía una baja densidad de dislocaciones y de precipitados, y en algunos no se detectaron ni dislocaciones ni precipitados.

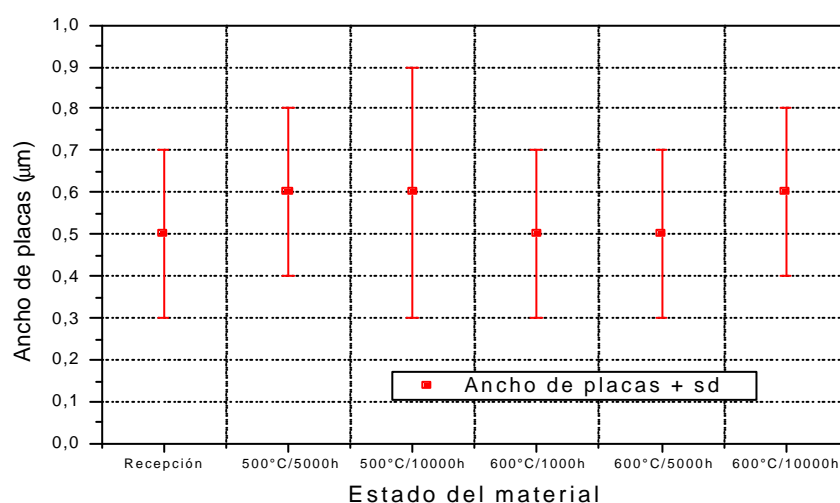


Figura 5.15: Valores medios de la anchura de las placas de martensita en función del estado del material

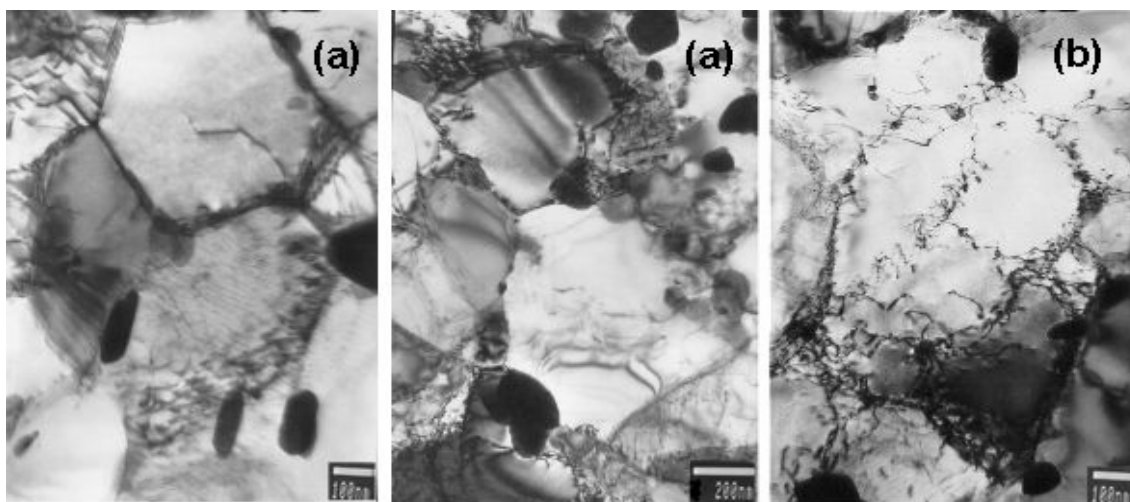


Figura 5.16: Micrografías obtenidas por TEM del acero Eurofer '97 envejecido a 500°C/10000 horas: a) Granos equiáxicos y b) formación incipiente de los granos equiáxicos.

El examen por TEM de la muestra envejecida a 600°C durante 10000 horas también reveló en algunas zonas la formación de una estructura en sub-granos reemplazando las placas de martensita (figura 5.17). Estas áreas recuperadas (estructura en sub-granos) fueron observadas en general muy próximas a los límites de grano de la austenita primaria.

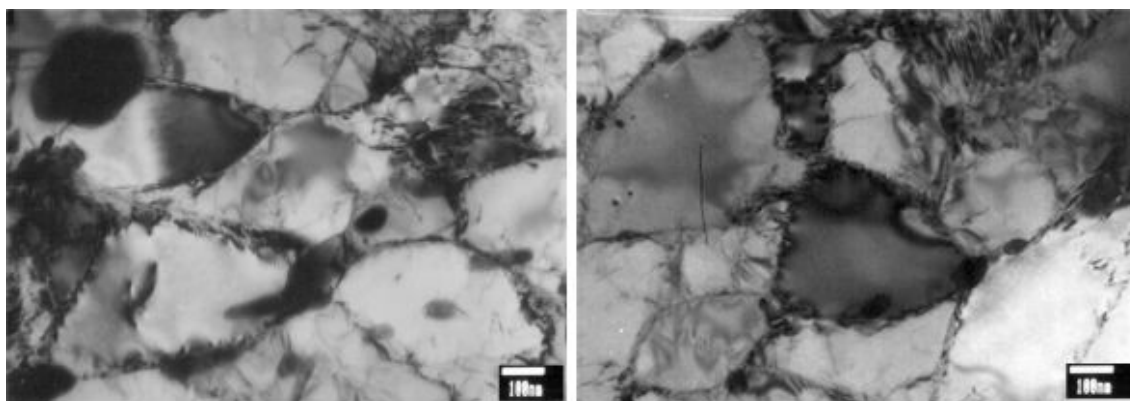


Figura 5.17: Estructura en sub-granos del acero Eurofer '97 envejecido a 600°C/10000 h.

Se han estudiado los efectos del envejecimiento térmico en la variación de la concentración de los elementos de aleación de las fases secundarias en el

material envejecido a 500°C/5000h, 600°C/1000 h y 600°C/10000 h. Los análisis EDX realizados en estas muestras están reflejados en la tabla 5.4. Como se puede apreciar, el envejecimiento térmico no ha originado cambios significativos en la composición de los precipitados.

	Fe	Cr	W	Ta	V	Tipo de precipitado
Estado de recepción	32±1	67±1	2±0.2	-	1±0.2*	M ₂₃ C ₆
	5-12*	11-19*	-	59-73	15-27	MX rico en Ta
	2-5*	12-23	-	3-22	58-78	MX rico en V
Material envejecido 500°C/5000 h	31±1	66±1	1.9±0.2*	-	2.4±1*	M ₂₃ C ₆
	2-12*	7-24*	-	40-81	19-48	MX rico en Ta
	3-6*	12-20	-	4-52	38-90	MX rico en V
Material envejecido 600°C/1000 h	27±3	71±4	3.5±1	-	1.5±0.8*	M ₂₃ C ₆
	-	8-9*	-	34--80	13-50	MX rico en Ta
	3-5*	7-18*	-	3-42	32-79	MX rico en V
Material envejecido 600°C/10000 h	30±3	68±4	2.9±1	-	1.5±0.4*	M ₂₃ C ₆
	-	8-12*	-	40-80	15-25	MX rico en Ta
	4-7*	17-25*	-	2-48	59-81	MX rico en V

* No presente en todos los análisis

Tabla 5.4: Variaciones de la composición química de los precipitados en el acero Eurofer'97 envejecido térmicamente.

En estas mismas condiciones del material se han efectuado medidas del tamaño de los precipitados (diámetro de partícula) para evaluar el efecto del envejecimiento en su crecimiento. En la figura 5.18 a y b está reflejada la distribución de tamaño de los precipitados M₂₃C₆ y MX, en la que se ha incluido los valores en estado de recepción por comparación. Para los carburos tipo M₂₃C₆ el incremento más significativo se ha producido en el material envejecido a 500°C/5000 h, en el que se han medido diámetros de partícula de hasta aproximadamente 800 nm, mientras que en estado de recepción los valores máximos medidos fueron de ~ 200nm.

Con respecto a los precipitados del tipo MX, los resultados indican que la temperatura de envejecimiento ha tenido mayor influencia en su crecimiento.

Los diámetros de partícula máximos medidos en ambos materiales envejecidos a 600°C han sido de 100 nm, mientras que los del tratamiento a 500°C/5000 h son de 60 nm, todos ellos comparados con el estado de recepción (~ 44nm). Además hay que destacar que para el envejecimiento a 600°C/10000 h, el tiempo de envejecimiento ha originado que los precipitados MX hayan experimentado un crecimiento mayor que en el material envejecido a 600°C/1000 h.

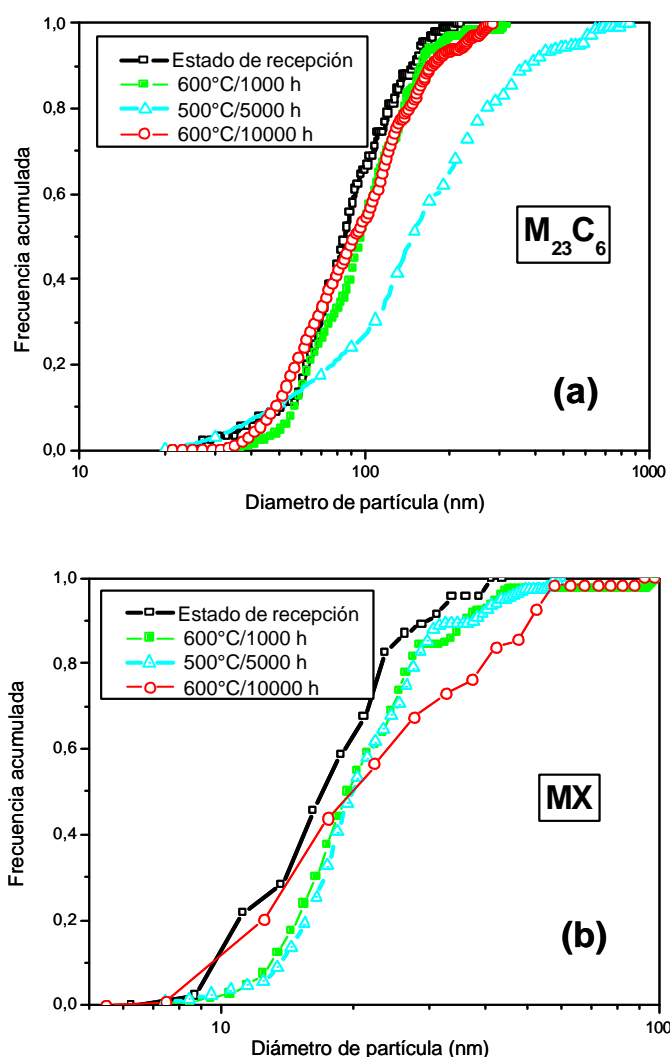


Figura 5.18: Efecto del envejecimiento en la distribución del tamaño de los precipitados en el acero Eurofer'97: a) $M_{23}C_6$ y b) MX.

5.5 Propiedades mecánicas

5.5.1 Ensayos de dureza

Las medidas de los valores de dureza Vickers (HV30) efectuados en el acero Eurofer´97 están resumidos en la tabla 5.5. Cada valor representa la media de los valores obtenidos en las tres orientaciones espaciales. En estado de recepción, el acero Eurofer´97 presenta valores de dureza de aproximadamente 210 ± 3 . Al igual que en el caso del F-82H-mod, tampoco se ha observado ninguna variación significativa de los valores de dureza por efecto del envejecimiento térmico.

<i>Estado del material</i>	<i>HV30</i>
Estado de recepción	210±3
400°C/1000h	212±4
400°C/5000h	213±1
400°C/10000h	206±3
500°C/1000h	214±3
500°C/1000h	211±3
500°C/10000h	209±2
600°C/1000h	207±1
600°C/5000h	201±3
600°C/10000h	208±2

Tabla 5.5: Medidas de dureza Vickers (HV30) en el acero Eurofer´97.

5.5.2 Ensayos de tracción

En la figura 5.19 están representados los valores de resistencia mecánica, límite elástico, elongación y reducción de área del acero Eurofer´97 en estado de recepción y envejecido térmicamente (400°C-600°C hasta 10000 h). Este acero presenta una resistencia mecánica a temperatura ambiente de 662MPa y un límite elástico de 530MPa. Como puede observarse en la figura 5.19 después de los tratamientos de envejecimiento, las propiedades de tracción de este acero no

presentan ninguna variación. No hay diferencias en la resistencia mecánica ni en el límite elástico para cada temperatura en función del tiempo de envejecimiento.

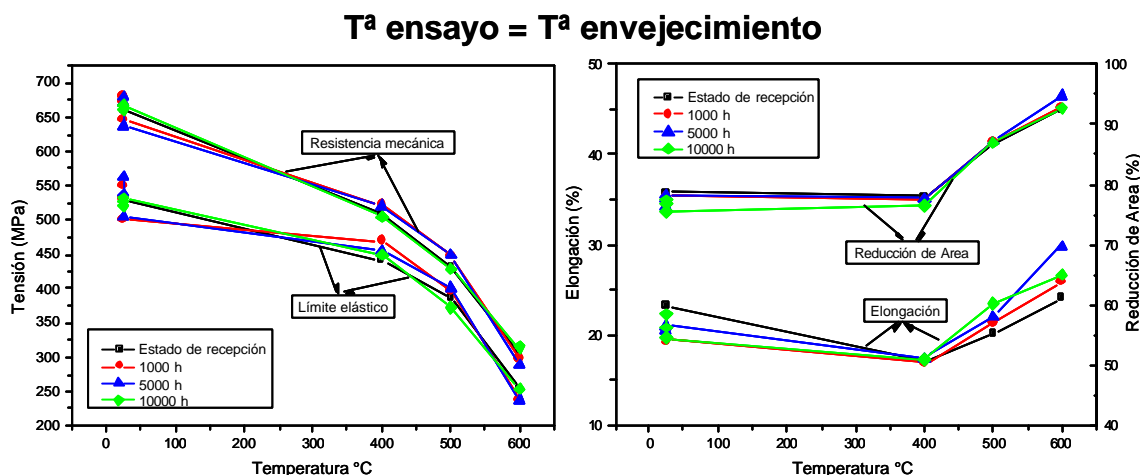


Figura 5.19: Propiedades de tracción del acero Eurofer'97 en estado de recepción y envejecido térmicamente.

5.5.3 Ensayos Charpy

Las propiedades de resiliencia del acero Eurofer'97 se estudiaron en el material en estado de recepción y tratado térmicamente a 500°C y 600°C durante 5000 y 10000 horas (figura 5.20). Este acero en estado de recepción presenta valores de energía en la zona dúctil (USE) de 266J y una temperatura de transición frágil-dúctil (DBTT) de -51°C. Como se puede apreciar los tratamientos de envejecimiento a 500°C y 600°C hasta 10000 horas no han producido ninguna reducción de la energía en la zona dúctil. Sin embargo, el envejecimiento térmico sí ha tenido influencia en el DBTT, incrementando la temperatura de transición frágil-dúctil a medida que la temperatura y el tiempo de envejecimiento aumentan. Este efecto es más significativo para el material envejecido a 600°C/10000 horas, con un incremento del DBTT de 23°C con respecto al estado de recepción.

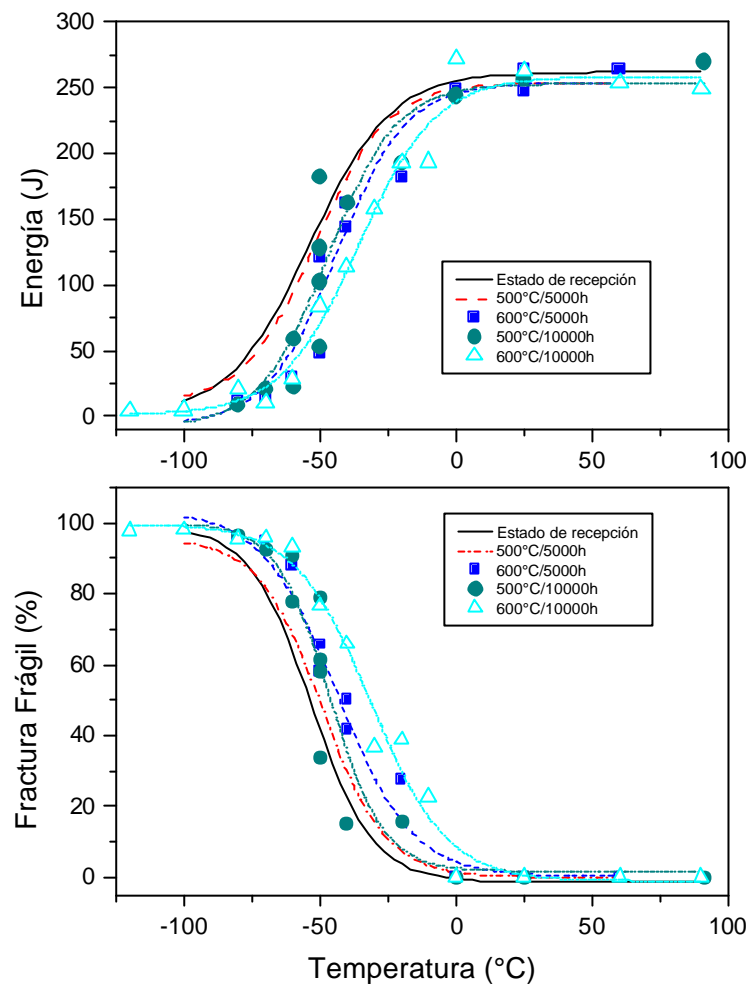


Figura 5.20: *Propiedades de impacto del acero Eurofer'97 en estado de recepción y envejecido térmicamente.*

5.5.4 Tenacidad de fractura

Los ensayos de mecánica de fractura en el acero Eurofer'97 se realizaron en el material en estado de recepción y envejecido térmicamente a 600°C durante 10000h para determinar la tenacidad de fractura en la zona de transición frágil-dúctil siguiendo el concepto de la “Master Curve”. Para ello se determinó la temperatura de referencia T_0 utilizando la técnica de multi-temperatura incluida en la norma ASTM E1921-02.

En las figuras 5.21 y 5.22 pueden observarse los resultados de tenacidad de fractura junto con la “Master Curve” del acero Eurofer'97 en los dos estados de material estudiados. La dispersión de valores obtenida es la normal para este tipo de ensayos. La temperatura de referencia T_0 para el material en estado de recepción fue de -129°C , siendo de -122°C para el acero envejecido a 600°C durante 10000 h. Esta diferencia de 7°C entre las dos condiciones de material ensayadas no es determinante para poder afirmar que el acero Eurofer'97 envejecido tiene menor tenacidad de fractura que el material en estado de recepción, ya que esta diferencia puede ser debida a la dispersión de los resultados pero, por otro lado, tampoco puede ser descartada por completo, ya que en los ensayos Charpy se ha visto un incremento del DBTT de 23°C en el material envejecido con respecto al estado de recepción.

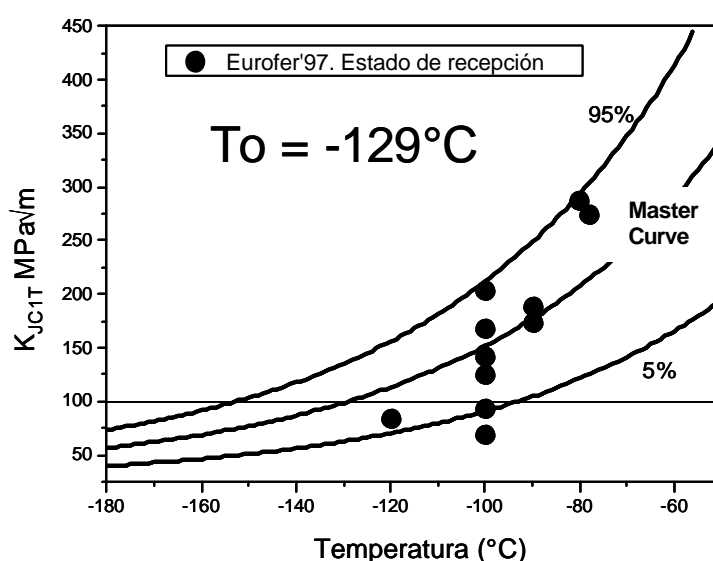


Figura 5.21: Resultados de tenacidad de fractura y la “Master Curve” asociada del acero Eurofer'97 en estado de recepción.

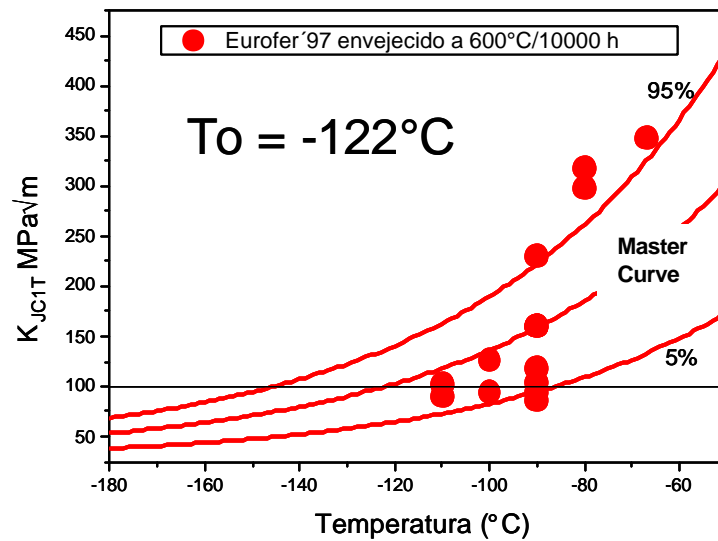


Figura 5.22: Resultados de tenacidad de fractura y la “Master Curve” asociada del acero Eurofer'97 envejecido a 600°C durante 10000 h.

5.5 Propiedades de fluencia

La resistencia a fluencia de la aleación Eurofer'97 ha sido estudiada en el material en estado de recepción en el rango de temperaturas de 450°C a 650°C, y cargas entre 370 y 50 MPa.

En la figura 5.23 se muestran las curvas de fluencia junto con las de la velocidad de fluencia representativas de cada temperatura de ensayo. Las curvas de la velocidad de fluencia presentan los tres estados característicos de este tipo de curvas: un primer estado en el cual la velocidad mínima de fluencia decrece con el tiempo, una segunda región correspondiente a la velocidad mínima de fluencia y finalmente una zona terciaria, también denominada región de aceleración, en la cual la velocidad de fluencia aumenta con el tiempo.

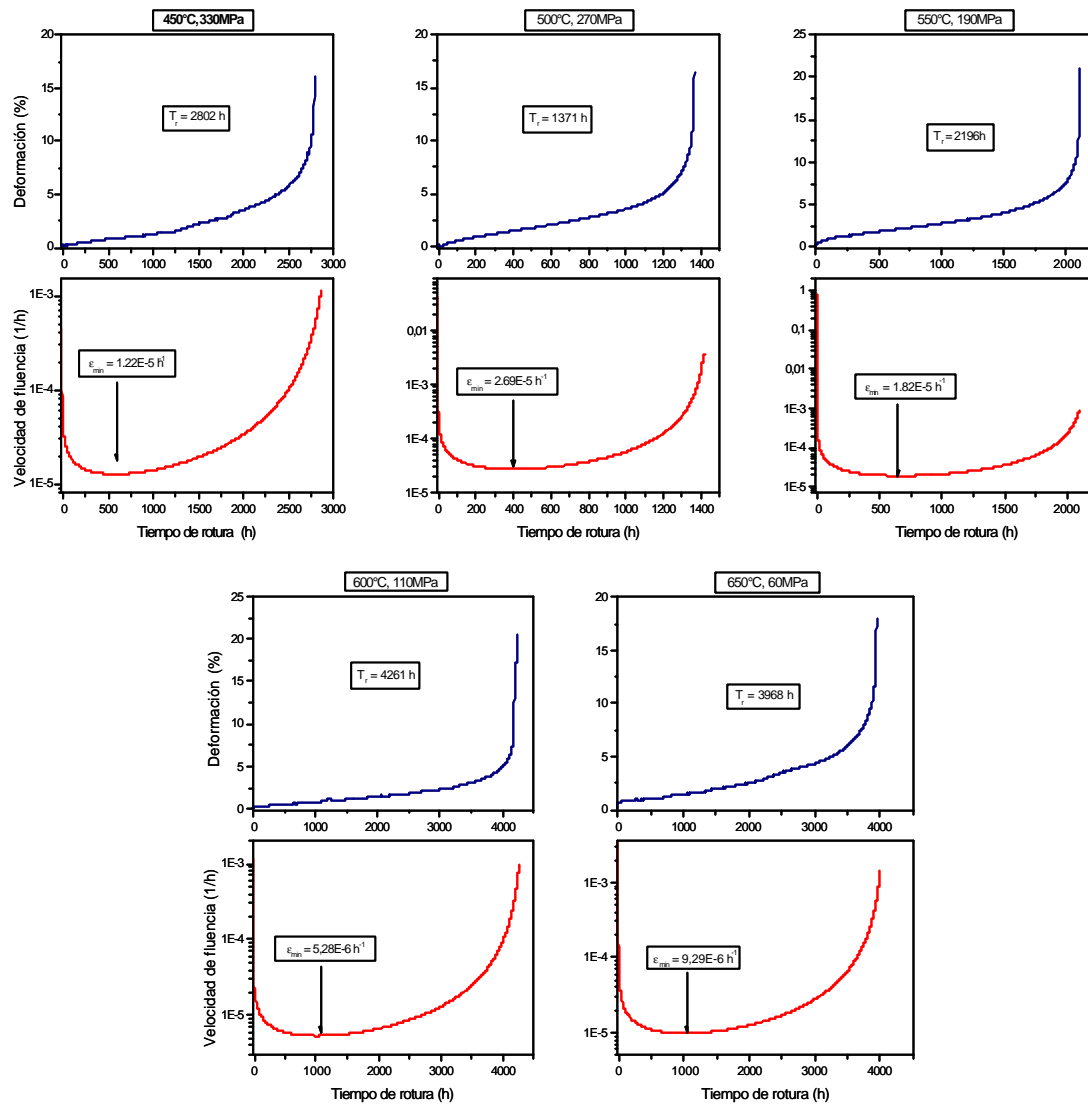


Figura 5.23: Curvas de fluencia representativas del acero Eurofer'97.

La variación de la resistencia a fluencia en función de la temperatura de ensayo puede verse en la figura 5.24. En general, el acero Eurofer'97 muestra adecuados niveles de resistencia a fluencia en el rango de temperaturas y cargas ensayadas, excepto a 500°C/200MPa (15470 h), cuyos resultados parecen sugerir un comportamiento sigmoideal como consecuencia de una pérdida de resistencia a fluencia.

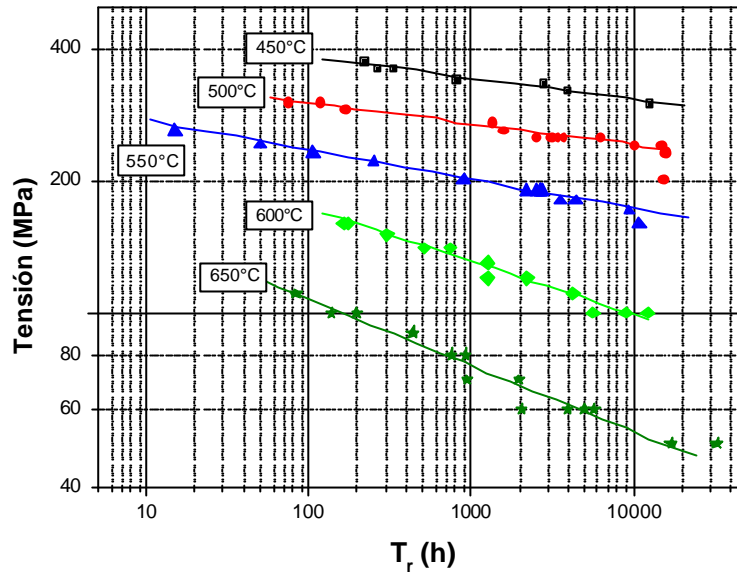


Figura 5.24: Variación de la resistencia a fluencia frente al tiempo de rotura para el acero Eurofer'97.

La dependencia de la velocidad mínima de fluencia con la tensión aplicada (figura 5.25) ha sido evaluada de acuerdo a la ecuación de Norton (1):

$$\dot{\epsilon}_{\min} = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) s^n \quad (5.1)$$

Donde A es una constante del material, n es el exponente de tensión, Q es la energía de activación aparente y R,T tienen su usual significado. Esta ecuación describe las características de deformación debido a que un cambio del exponente de tensión (n) para cada temperatura de ensayo es indicativo de un cambio del mecanismo de deformación. Se determinó el exponente “n” para cada temperatura de ensayo, como puede verse en la figura 5.25.

Se determinó además la energía aparente de activación en el rango de temperaturas comprendido entre 450°C y 650°C, definida como:

$$Q = \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_{\min}}{\partial (-RT)^{-1}} \bigg|_{\sigma} \quad (5.2)$$

El valor obtenido de energía fue de 556 KJmol⁻¹. Tanto el valor del exponente “n” como el de la energía de activación han sido calculados sin considerar los datos de la muestra ensayada a 500°C/200MPa (15470h), debido a que las diferentes formas de evaluar los resultados de fluencia (figuras 5.24 y 5.25) parecen indicar que a 500°C y cargas iguales o inferiores a 200MPa se puede estar produciendo un cambio en el mecanismo de deformación en fluencia.

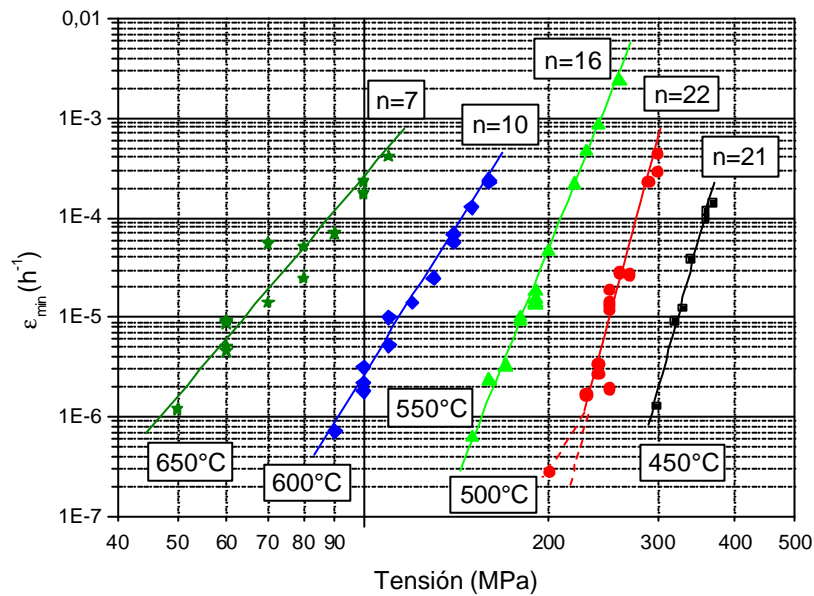


Figura 5.25: Velocidad mínima de fluencia en función de la tensión aplicada del acero Eurofer'97.

Se ha determinado también la relación entre la velocidad mínima de fluencia ($\dot{\epsilon}_{\min}$) y el tiempo de rotura, que generalmente se describe a través de la relación Monkman-Grant (2): $\dot{\epsilon}_{\min} = K/t^b$. La ecuación de Monkman-Grant para el acero Eurofer'97 (figura 5.26) ha sido determinada ajustando todos los valores

obtenidos en todas las probetas excepto, una vez más, el correspondiente a 500°C/200MPa/15470h.

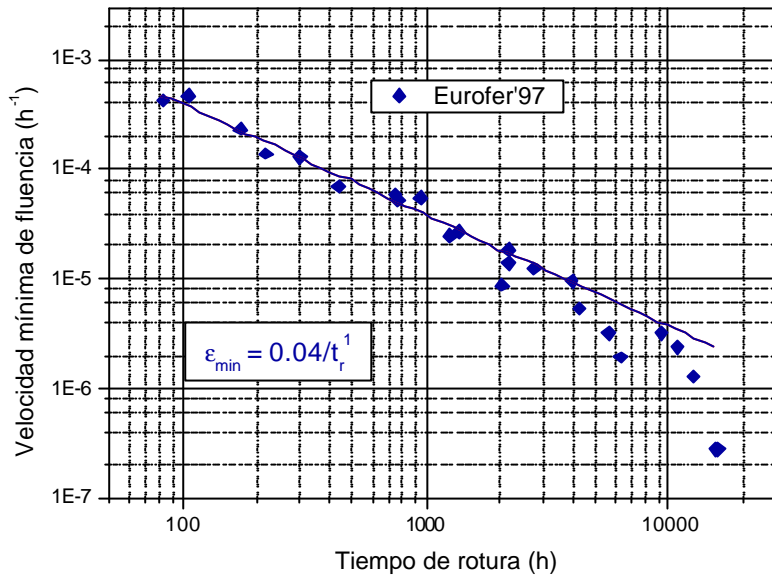


Figura 5.26: Velocidad mínima de fluencia frente al tiempo de rotura para el acero Eurofer'97.

Esta forma de interpretar los resultados de fluencia muestra en general que para tiempos de ensayo mayores de 4500 horas, independientemente de la temperatura de ensayo, los valores no describen bien la ecuación de Monkman-Grant, pudiendo ser indicativo una vez más de un cambio en el mecanismo de deformación.

En la figura 5.27 se muestra la curva patrón del acero Eurofer'97, en la cual se representa la tensión aplicada en función del parámetro de Larson-Miller: $P = T(C + \log t)$ (3), donde: T = Temperatura de ensayo ($^{\circ}C$), C = Parámetro y T = tiempo de rotura (h). Para el acero Eurofer'97, el mejor ajuste de la curva patrón se consigue para un valor de $C = 30$.

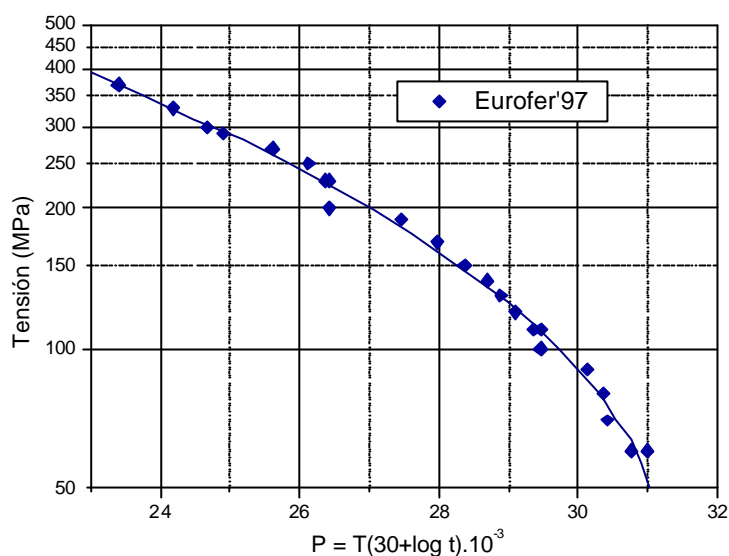


Figura 5.27: Curva patrón del acero Eurofer'97.

Una vez finalizados los ensayos de fluencia se procedió a la selección de una serie de probetas para estudiar la evolución microestructural que habían experimentado durante el ensayo. Para dicho estudio se utilizaron las técnicas de extracción de fases, difracción de rayos X, y microscopía electrónica de transmisión tanto en muestras delgadas como en réplicas de carbón.

5.5.4.1 Caracterización microestructural de probetas ensayadas en fluencia

Extracción de fases y difracción de rayos-X

Para estos estudios se seleccionaron una serie de probetas representativas, indicadas en la tabla 5.6:

Probeta	Temperatura (°C)	Carga (MPa)	Tiempo de rotura (h)
A15	500	270	1371
B14	500	200	15470
B16	550	170	9360
C13	550	160	10783
C4	600	130	1250
C9	650	70	938

Tabla 5.6: Probetas de fluencia del acero Eurofer'97 seleccionadas para los estudios de extracción de fases.

La cantidad de residuo extraído en las muestras de fluencia (figura 5.28), tanto en las zonas tensionadas como en las zonas sin tensión, fue ligeramente superior (2,6-2,9 %) que en estado de recepción (2,5 %), excepto en el caso de las probetas ensayadas a 500°C/200MPa/15470h (B14) y a 550°C/160MPa/10783h (C13). En ambos casos, el porcentaje de residuo extraído obtenido en las zonas tensionadas fue de 3,9 %. Estos resultados sugieren que una nueva nucleación y/o un crecimiento de los precipitados ha tenido lugar en el acero Eurofer´97 durante estos ensayos.

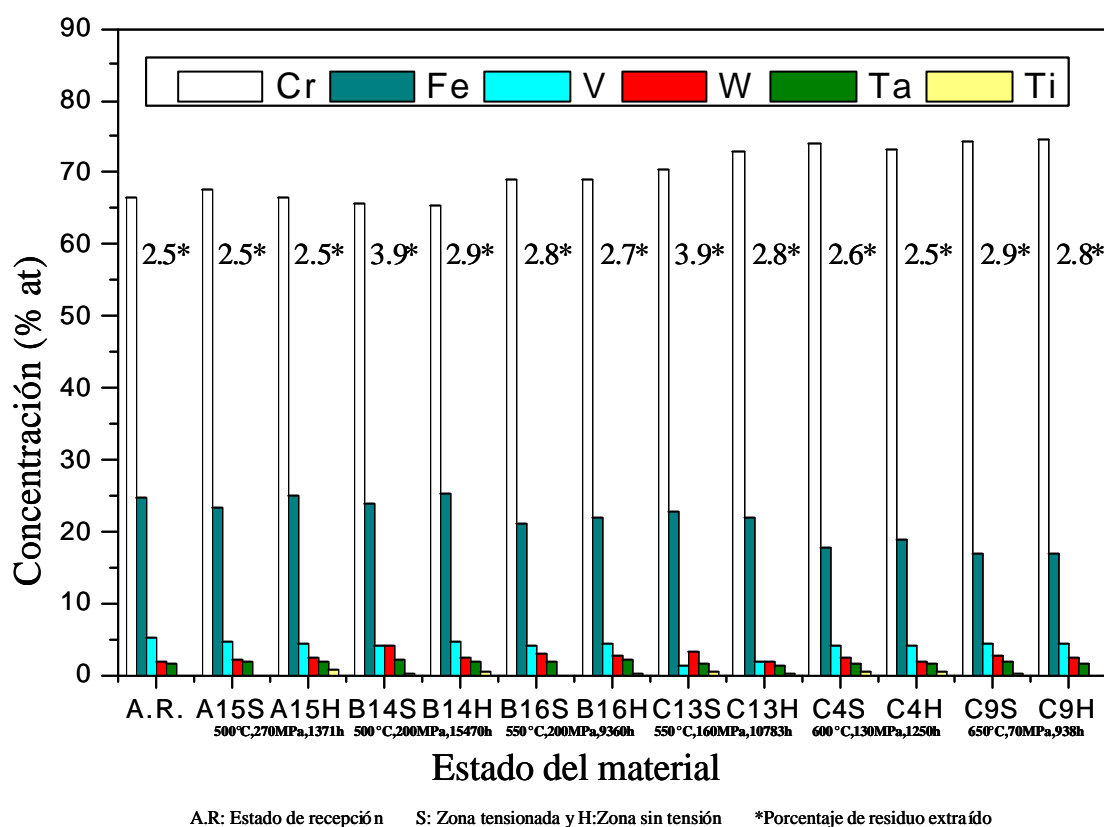


Figura 5.28: Resultados de la extracción de fases del acero Eurofer´97 en probetas ensayadas en fluencia.

Los diagramas de difracción de rayos X (figura 5.29) mostraron en todas las muestras el mismo tipo de precipitados que los detectados en estado de recepción: carburos de Cr del tipo $M_{23}C_6$ como carburos mayoritarios, y

precipitados con la misma estructura que el TaC. Además en las probetas ensayadas a 500°C/200MPa/15470h (B14), 550°C/170MPa/9360h (B16) y 550°C/160MPa/10783h (C13) se detectaron pequeños picos correspondientes a una estructura del tipo $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (M_6C).

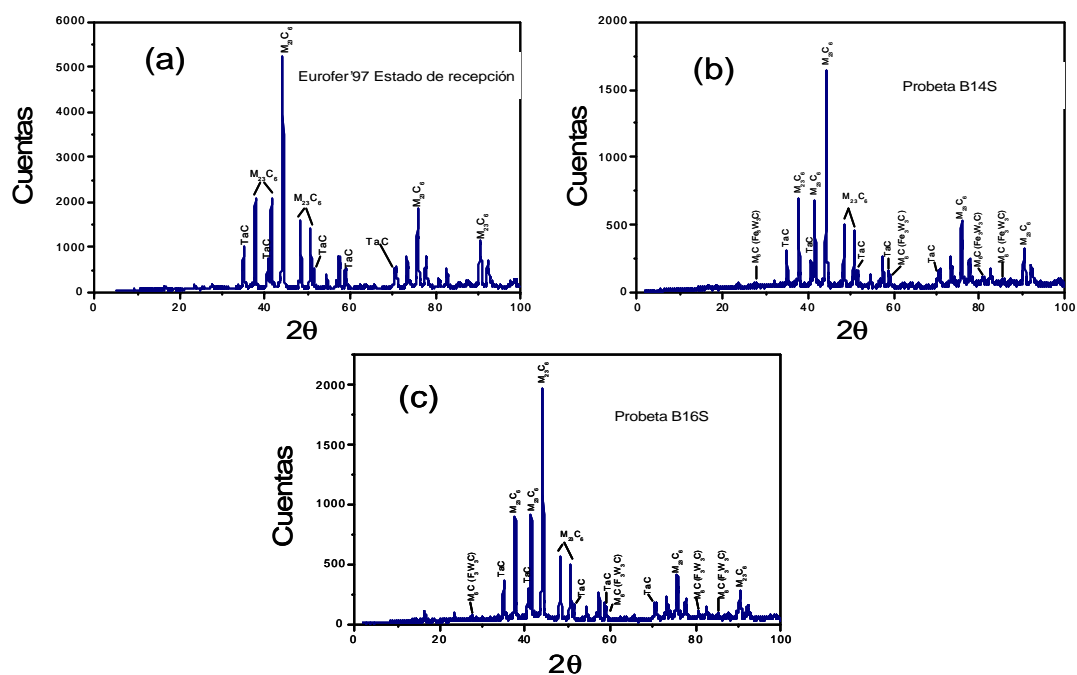


Figura 5.29: Diagrama de difracción de rayos X del acero Eurofer´97: a) estado de recepción, b) B14S (500°C, 200MPa, 15470 h) y c) B16S (550°C, 170MPa, 9360 h). Zona tensionada.

Microscopía electrónica de transmisión

Los estudios mediante esta técnica se realizaron en las zonas tensionadas de las probetas B14, B16, C13, C4 y C9 (véase tabla 5.6). En las probetas C4 y C9 se observó una estructura bien desarrollada en sub-granos reemplazando las originales placas de martensita, siendo ésta la estructura típica del acero Eurofer´97 ensayado en fluencia para tiempos cortos, figura 5.30.

En general estos sub-granos presentan una morfología poligonal. Los carburos M_{23}C_6 se encuentran precipitados en los límites de grano de la austenita

primaria, en los límites de los sub-granos y en el interior de los mismos, mientras que los precipitados MX solamente se han observado en el interior de los sub-granos.

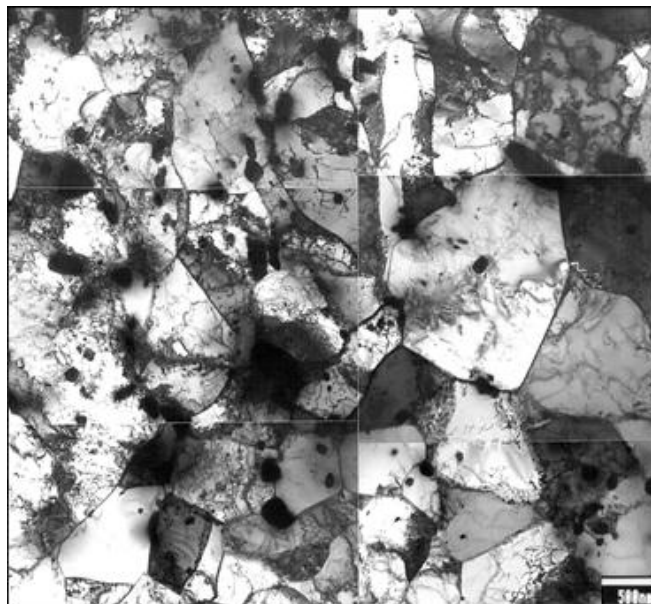


Figura 5.30: Estructura en sub-granos representativa de las muestras del acero Eurofer´97 ensayadas a fluencia durante tiempos cortos. Esta imagen corresponde a la zona tensionada de la probeta C9S (650°C/70MPa/938 h).

Los estudios por TEM realizados en las zonas tensionadas de las probetas B14, B16 y C13 mostraron que después de la deformación en fluencia durante 15470, 9360 y 10783 h respectivamente, no toda la estructura original (placas de martensita) había sido reemplazada por una estructura en sub-granos como en los casos anteriores. Su microestructura esta formada mayoritariamente por sub-granos pero siguen existiendo algunas placas de martensita, figuras 5.31 y 5.32.

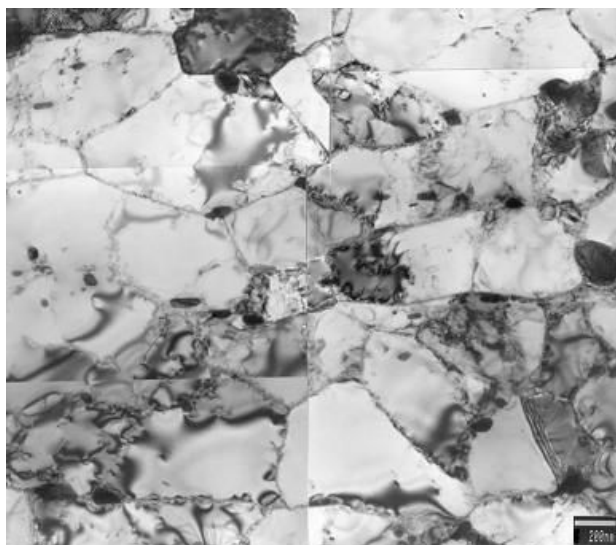


Figura 5.31: Microestructura correspondiente a la zona tensionada de la probeta B14S (500°C/200MPa/15470h).

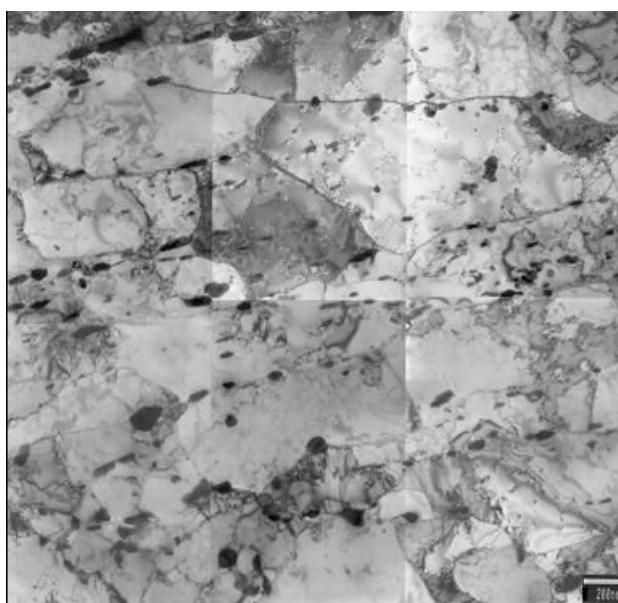


Figura 5.32: Microestructura correspondiente a la zona tensionada de la probeta B16S (550°C/170MPa/9360 h).

Como se ha mencionado en el apartado de extracción de fases y difracción de rayos X, en la zona tensionada de las muestras B14, B16 y C13, además de detectarse carburos del tipo $M_{23}C_6$ y precipitados tipo MX, se observó la existencia de una nueva fase tentativamente identificada como Fe_3W_3C (M_6C) de acuerdo con su composición y los resultados de difracción de rayos X. Esta

nueva fase está principalmente precipitada en los límites de sub-grano y en la mayoría de los casos se encuentra asociada a los precipitados $M_{23}C_6$ (figura 5.33), aunque en algunos de los casos también se observó que estaban precipitados entre los carburos $M_{23}C_6$ y los precipitados MX. En la figura 5.34 a y b se muestran los espectros característicos de los carburos $M_{23}C_6$ y M_6C .

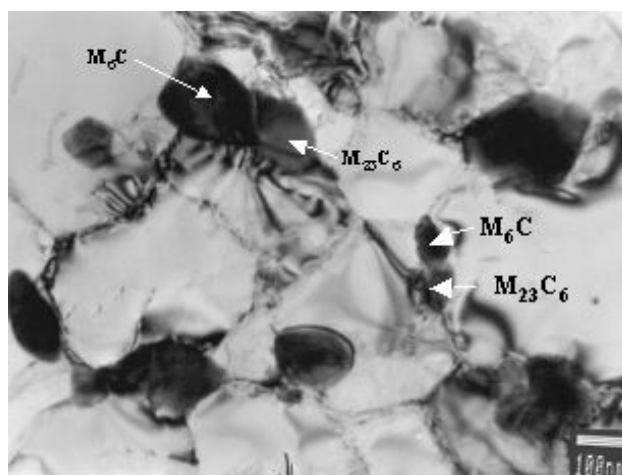


Figura 5.33: Imagen obtenida por TEM de los precipitados $M_{23}C_6$ y M_6C observados en la zona tensionada de la probeta B14 (500°C/200MPa/15470h).

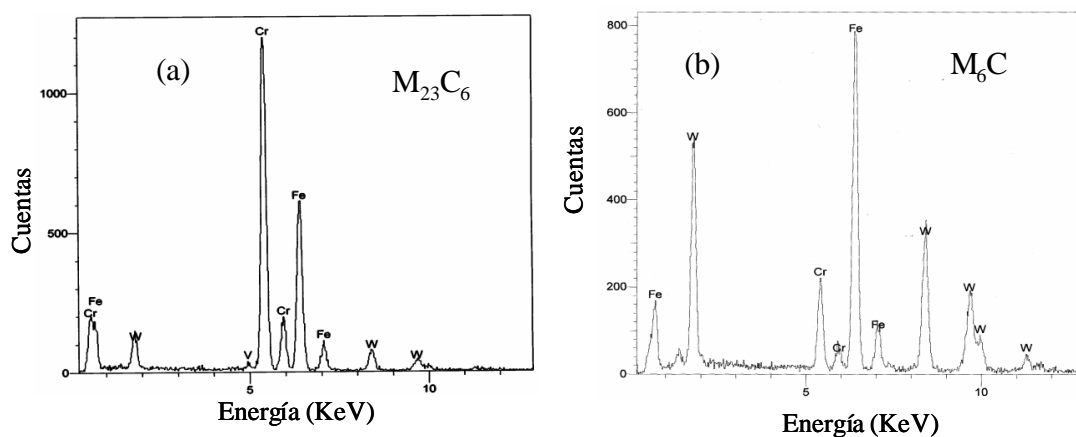


Figura 5.34: Análisis EDX de los precipitados observados en la zona tensionada de la probeta B14 (500°C/200MPa/15470h): a) $M_{23}C_6$ y b) M_6C .

La composición de los precipitados se analizó mediante EDX en replicas de carbón para prevenir el efecto matriz, cuyos resultados están reflejados en la

tabla 5.7. En los carburos $M_{23}C_6$ el contenido en Cr aumenta ligeramente y el del Fe decrece a medida que la temperatura de ensayo aumenta de 500°C a 650°C. Referente a las partículas de M_6C , los análisis indican que esta fase es rica en Fe y W y que no han experimentado una variación significativa en su concentración a 550°C (B16) con respecto a 500°C (B14).

	Fe	Cr	W	Ta	V	Tipo de precipitado
Estado de recepción	32±1	67±1	2±0.2	-	1±0.2*	$M_{23}C_6$
	5-12*	11-19	-	59-73	15-27	MX rico en Ta
	2-5*	12-23	-	3-22	58-78	MX rico en V
Probeta B14 500°C/200MPa/15470h	31±2	65±6	2±0.1	-	1±0.2*	$M_{23}C_6$
	-	8-14*	-	60-79	16-29	MX rico en Ta
	9-17*	8-37		4-34	41-82	MX rico en V
	52±4	30±6	15±2	-	7±1*	Tentativamente M_6C
Probeta B16 550°C/170MPa/9360h	26±4	70±4	2±0.4	-	4±3*	$M_{23}C_6$
	-	15*	-	52-79	21-47	MX rico en Ta
	5-14*	11-42*	-	5-19	51-81	MX rico en V
	62±5	24±8	13±2	-	5±4*	Tentativamente M_6C
Probeta C4 600°C/130MPa/1250h	25±3	71±4	4±1	-	1±0.4*	$M_{23}C_6$
	3-9*	7-10*	-	69-78	15-23	MX rico en Ta
	2-7	11-21	-	3-18	59-81	MX rico en V
Probeta C9 650°C/70MPa/938h	27±2	70±3	2±0.3	-	1±0.2*	$M_{23}C_6$
	1-2*	4-6*	-	76-86	11-20	MX rico en Ta
	2-5	7-14	-	7-21	67-84	MX rico en V

*No presente en todos los análisis.

Tabla 5.7: Composición de los precipitados (% at) observados en las probetas de fluencia del acero Eurofer´97.

En las probetas B14, B16, C13, C4 y C9 (zona tensionada) también se han realizado estudios cuantitativos relacionados con el tamaño de los precipitados $M_{23}C_6$ y MX (figuras 5.35 y 5.36). En las figuras se ha incluido, por comparación, la distribución de partículas en estado de recepción y en el material envejecido térmicamente a 600°C/1000h y 600°C/1000h. Se observa una diferente influencia de los parámetros temperatura y tiempo en el crecimiento de ambos tipos de precipitados. Para los carburos $M_{23}C_6$ las curvas de distribución se desplazan hacia la derecha con respecto al estado de recepción a medida que aumenta la

temperatura de ensayo. En esta representación también se puede observar como la tensión aplicada durante el ensayo acelera el crecimiento de los precipitados $M_{23}C_6$ cuando se compara los materiales envejecidos a 600°C durante 1000 y 10000 horas con la probeta C4 (600°C/130MPa/1250h). En el caso de los precipitados MX, es el tiempo el que mayor influencia tiene en el crecimiento de estas partículas. Para las fases M_6C no se ha realizado la distribución de tamaños debido a que, como se ha mencionado con anterioridad, estas partículas se encuentran asociadas a otros precipitados y es muy difícil determinar su tamaño con exactitud.

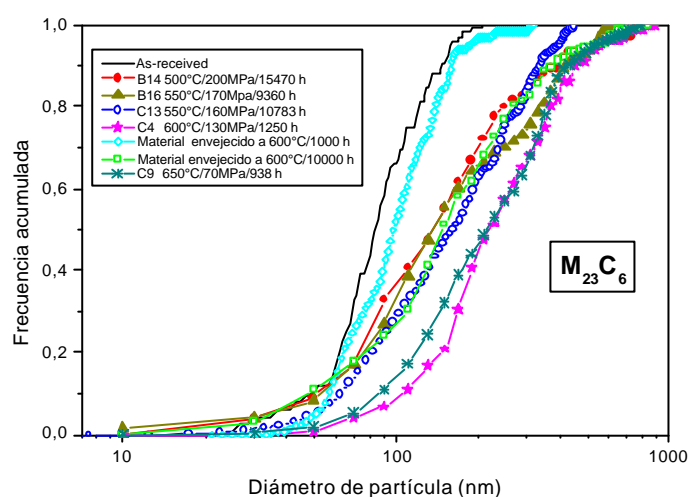


Figura 5.35: Frecuencia acumulada de la distribución de tamaños de los precipitados $M_{23}C_6$.

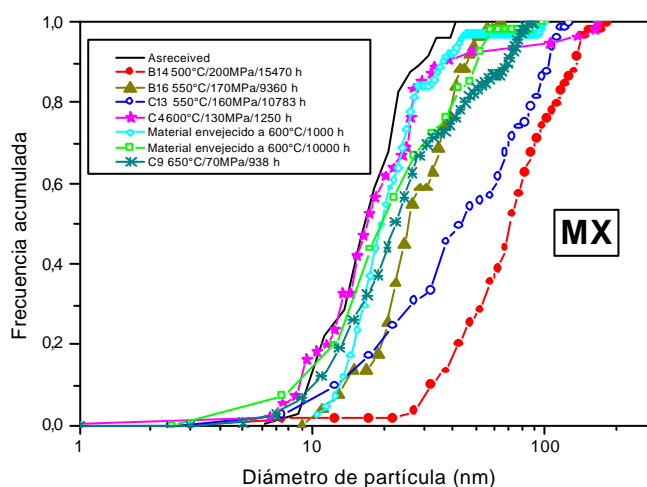


Figura 5.36: Frecuencia acumulada de la distribución de tamaños de los precipitados MX.

5.6 Referencias

1. F.H. Norton. McGraw Hill Publishing Co LTD (1929), 67.
2. C. Monkman and N.J. Grant. ASTM Vol 56 (1956), 593.
3. F.R. Larson and J. Miller. Transaction of the ASME (1952), 765.

CAPÍTULO VI

Discusión

6. DISCUSIÓN

En los futuros reactores de fusión, los materiales estructurales de la primera pared y del “blanket”, además de estar sometidos a un importante daño por irradiación (14MeV), deberán permanecer a altas temperaturas durante largos períodos de tiempo. En estas condiciones de operación en servicio, los materiales pueden experimentar cambios microestructurales (crecimiento de precipitados, disolución y/o formación de nuevas fases, recristalización, etc..) que pueden degradar significativamente sus propiedades mecánicas. La evolución microestructural en estos materiales depende, además de su composición química, de los tratamientos térmicos iniciales que les hayan sido aplicados lo que ha condicionado su microestructura inicial, y de la temperatura de operación a la que vayan a estar expuestos en servicio. En consecuencia, es necesario un extenso conocimiento de las características metalúrgicas de los materiales estructurales en estado de recepción y en condiciones simuladas de operación, mediante tratamientos térmicos de envejecimiento, para poder predecir el comportamiento de los mismos cuando se encuentren en servicio a elevadas temperaturas y para, posteriormente, poder entender su comportamiento frente a la irradiación.

La discusión que se presenta a continuación se ha dividido en tres apartados. En los dos primeros se discuten las propiedades microestructurales y mecánicas de los aceros F-82H-mod y Eurofer’97 respectivamente. En el último apartado se discuten conjuntamente las características metalúrgicas de ambos materiales.

6.1 Acero F-82H-mod

La producción del acero de activación reducida F-82H-mod, como posible candidato a ser el material estructural del futuro reactor de fusión nuclear DEMO (1), ha supuesto un avance más en el desarrollo de este tipo de aleaciones ya que por primera vez se produjeron 5 toneladas de un material de activación reducida para su estudio y caracterización metalúrgica.

La aleación F-82H-mod comparada con otras aleaciones martensíticas de activación reducida, como son las aleaciones Optifer, el acero JLF-1 y las series denominadas LA (2-5), es esencialmente un acero con bajo carbono (0,1 %), con un contenido en W intermedio (2 %) y con bajo Cr (~ 8 %). Desde el punto de vista del criterio de activación reducida, en el acero F-82H-mod la concentración de los elementos radiológicamente indeseables (Nb, Cu, Ni, Mo y Al) concuerda en gran medida con las especificaciones de composición propuestas para este material por la Agencia Internacional de la Energía (IEA) (1). En la composición química del material, el Ta, elemento utilizado en este tipo de aceros como afinante de grano, es uno de los elementos cuya composición no es la sugerida por la IEA. Los resultados de los análisis de la composición química efectuados en el Ciemat indican que la concentración de Ta en el F-82H-mod (0,005 %) es bastante inferior al rango dado en las especificaciones (0,01-0,06 %). La baja concentración de Ta presente en el acero F-82H-mod, junto con la eliminación de este elemento de la solución sólida por la formación de inclusiones ricas en Ta durante el proceso de solidificación del acero, han sido los dos factores determinantes que han contribuido al gran tamaño de grano (55-75 μm) que presenta esta aleación.

El acero F-82H-mod ha mostrado mediante microscopía óptica y SEM una gran estabilidad microestructural después de ser envejecido térmicamente en el rango de temperaturas comprendido entre 300°C y 600°C durante periodos de hasta 5000h. En todas las condiciones de envejecimiento estudiadas, el acero presentó la misma microestructura que en estado de recepción, es decir, no se observaron cambios relativos al tamaño de grano, ni a la morfología, tamaño, distribución y naturaleza de los carburos y de las inclusiones.

Las observaciones microestructurales realizadas por TEM/EDX en muestras delgadas y réplicas de carbón en todas las condiciones de material estudiadas (véase tabla 4.1, sección 4.1), han mostrado que el acero F-82H-mod presenta una estructura martensítica decorada con una precipitación abundante de carburos únicamente del tipo $M_{23}C_6$, compuestos principalmente de Cr y de Fe, además de W y trazas de V. Los tratamientos térmicos de envejecimiento estudiados (550°C-600°C durante 5000h) no han indicado ninguna modificación ni de la anchura de las placas de martensita ni de los carburos relativa a su densidad, distribución y tamaño en el material envejecido a 550°C. Por el contrario en el estudio por TEM del material envejecido a 600°C se observó una mayor densidad de precipitados tanto en los límites de grano como en el interior de las placas de martensita. En este estado del material también se apreciaron en la microestructura zonas con placas de martensita alargadas y otras áreas con una baja relación longitud/anchura, indicando que los subgranos de martensita tienden a aproximarse a una forma equiaxial. Estas observaciones microestructurales en el material envejecido a 600°C concuerdan con los estudios realizados en este mismo material por otros autores (6), que observan también en la microestructura del acero F-82H-mod algunas zonas parcialmente recrystalizadas tanto en estado de recepción como en el material tratado térmicamente a 550°C durante 13500 h.

Con respecto a las variaciones de composición de los carburos por efecto del envejecimiento térmico, se han detectado ligeras variaciones de la concentración de los elementos que los forman, con un incremento del contenido de Cr y un descenso de la concentración de Fe, siendo estas variaciones mayores en el material envejecido a 600°C/5000h (66Cr-31Fe%at) comparado con el estado de recepción (58Cr-39Fe%at). Por el contrario, los niveles de concentración de W y de V han permanecido constantes. Esta tendencia de variación de la composición de los carburos por efecto del envejecimiento térmico a 550°C y 600°C durante largos períodos de tiempo en el acero F-82H-mod ha sido también observada por M. H. Mathon y colaboradores (7).

Es conocido que en la mayoría de los aceros martensíticos, la estabilidad térmica a alta temperatura durante períodos de tiempo prolongados está estrechamente influenciada por la composición, tamaño y distribución de los carburos, principalmente del carburo M_3C_6 dado que es el carburo principal precipitado en este tipo de aceros. Estos carburos actúan como obstáculos, impidiendo el movimiento de los límites de grano de forma que pueden inhibir el reemplazamiento de las placas de martensita por sub-granos. Para evitar este fenómeno, es necesario que los carburos sean estables térmicamente durante largos períodos de tiempo y no experimenten un crecimiento considerable de forma que su efectividad como inhibidores del movimiento de los límites de grano se elimine. El proceso de engrosamiento de los carburos se puede retardar ó eliminar cuando en su composición forman parte elementos estabilizadores de carburos, como el W y el V, tal y como ocurre en el acero F-82H-mod.

En relación con las fases de Laves, los dos tipos de morfologías observados en esta Tesis (lámina delgada a 550°C y precipitados más gruesos a 600°C) concuerdan con las investigaciones realizadas por P.J. Maziasz y colaboradores (8). Estos autores detectan en un acero 9Cr-1MoVNb que este tipo de fases precipitan como una lámina delgada a temperaturas $\sim 500^{\circ}\text{C}$, mientras que se forman como precipitados engrosados a temperaturas $\geq 600^{\circ}\text{C}$. Al igual que su morfología, la composición de estas fases también depende de la temperatura de envejecimiento. A 600°C, el contenido en Cr (16% at) es menor y la concentración de Fe (66% at) es mayor que a 550°C (26Cr-56Fe % at). Sin embargo, hay que destacar que no existen estudios sistemáticos referentes a su comportamiento y cinética de precipitación, ni a su variación de composición por el efecto de envejecimientos térmicos.

Como se mencionó en la introducción (sección 1.3.3), las fases de Laves son un componente intermetálico cuya formación en condiciones de operación puede degradar de forma significativa las propiedades mecánicas (tracción, charpy y fluencia) de los aceros 9-12% Cr. Sin embargo, hay que puntualizar que la bibliografía, como se verá en los párrafos siguientes referentes a la discusión de las características mecánicas del acero F-82H-mod, es a veces contradictoria, sobre todo con respecto a su influencia en las propiedades de fluencia.

El acero F-82H-mod presenta en estado de recepción unos niveles adecuados de resistencia mecánica y de ductilidad comparado con otros aceros de activación reducida producidos también a gran escala, como es la aleación JLF-1 (9). Además, el acero F-82H-mod envejecido térmicamente ha mostrado tener, para una misma temperatura de ensayo y para cada temperatura de tratamiento térmico estudiada características de resistencia mecánica y límite elástico

independientes del tiempo de envejecimiento e iguales a las del estado de recepción (véase figuras 4.13-4.17, sección 4.4.2). Estos resultados concuerdan con los estudios experimentales realizados por B. Nath y colaboradores (10) en aceros 9Cr-1.8W y 11Cr-2W, que indican que la presencia de las fases de Laves en estos aceros no tiene ninguna influencia en los valores de dureza y de resistencia a la tracción, ya que los resultados obtenidos, al igual que en el caso del F-82H-mod, son similares e idénticos antes y después de la precipitación de dicha fase. En el acero F-82H-mod, la estabilidad de la estructura martensítica con un tamaño de grano austenítico similar en todas las condiciones estudiadas, además de la estabilidad de los carburos, han sido los factores dominantes para que sus propiedades de resistencia a la tracción y sus niveles de dureza ($\sim 210\text{HV}_{30}$) no se hayan modificado.

Es conocido que la composición química de un acero determina entre otros factores sus propiedades mecánicas. Uno de los elementos de aleación que mayor peso específico tiene en las propiedades de fluencia y de resiliencia es el W. Investigaciones realizadas por F. Abe y colaboradores (11-16) en aceros Cr-W muestran que la resistencia a fluencia aumenta con el porcentaje de W hasta un 3%, mientras que la temperatura de transición frágil-dúctil (DBTT) para esa concentración de W aumenta considerablemente. Los valores óptimos de la temperatura de transición se corresponden con porcentajes de W del 1%. Básicamente de estos estudios se desprende que no es aconsejable aumentar el contenido de W por encima del 2% y que es muy difícil obtener simultáneamente unas excelentes propiedades de fluencia y de impacto variando únicamente el porcentaje de este aleante. Esto supone que, además, también hay que optimizar en estos materiales otros aleantes tales como el Ta y el V cuyos efectos como afinantes de grano producen cambios microestructurales (refinamiento del grano austenítico, menor tamaño de

carburos, etc..) que mejoran dichas propiedades mecánicas (17). Esta serie de consideraciones referentes a la optimización del contenido en Ta y en V en este tipo de aleaciones justifican en gran medida que el acero F-82H-mod en estado de recepción presente valores de DBTT ligeramente superiores a los aceros 9Cr-1W-V-Ta, 9Cr-3W-V-Ta y F-82H (predecesor del F-82H-mod) (17,18). Este ligero incremento de la temperatura de transición frágil-dúctil observada en el acero F-82H-mod es básicamente atribuible al mayor tamaño de grano austenítico que presenta esta aleación (55-75 μ m) como consecuencia de su menor concentración en Ta (0,005%) y en V (0,14%) con respecto a los otros tres aceros, cuyos contenidos en estos aleantes son: 0,1% de Ta y 0,2% de V para las aleaciones 9Cr-1W-V-Ta y 9Cr-3W-V-Ta, y 0,04% de Ta y 0,2% de V para el acero F-82H-mod.

A diferencia de las propiedades de tracción, comentadas con anterioridad, y las de fluencia, que se discutirán posteriormente, los envejecimientos térmicos investigados han originado un deterioro significativo de las propiedades de impacto del F-82H mod, con reducciones de energía en la zona dúctil (“upper shelf”) de 47 J y valores de DBTT próximos a 0°C en el material envejecido a 600°C. En la figura 6.1, se recoge la relación entre las propiedades de impacto y el porcentaje de residuo extraído ($M_{23}C_6$ + fases de Laves). Como puede observarse, la energía en la zona dúctil disminuye y la temperatura de transición aumenta linealmente con la cantidad de residuo extraído. Otro autores (19) también han observado estas variaciones lineales de las propiedades de impacto en aceros Cr-Mo. La formación de las fases de Laves es el factor dominante de la degradación de las propiedades de impacto del acero en estudio, teniendo en cuenta que es la principal diferencia microestructural entre el estado de recepción y el material envejecido térmicamente. En la bibliografía existen algunos trabajos en los que se indica que las fases de Laves

degradan de forma importante las propiedades de impacto en aceros Cr-Mo (20) y en aceros Cr-W (17,18), ya que son partículas frágiles y actúan como sitios iniciadores, además de facilitar una dirección de propagación preferente. Sin embargo, hasta el momento no han aparecido estudios que detallen el mecanismo por el cual estas fases degradan de forma tan significativa las propiedades de impacto.

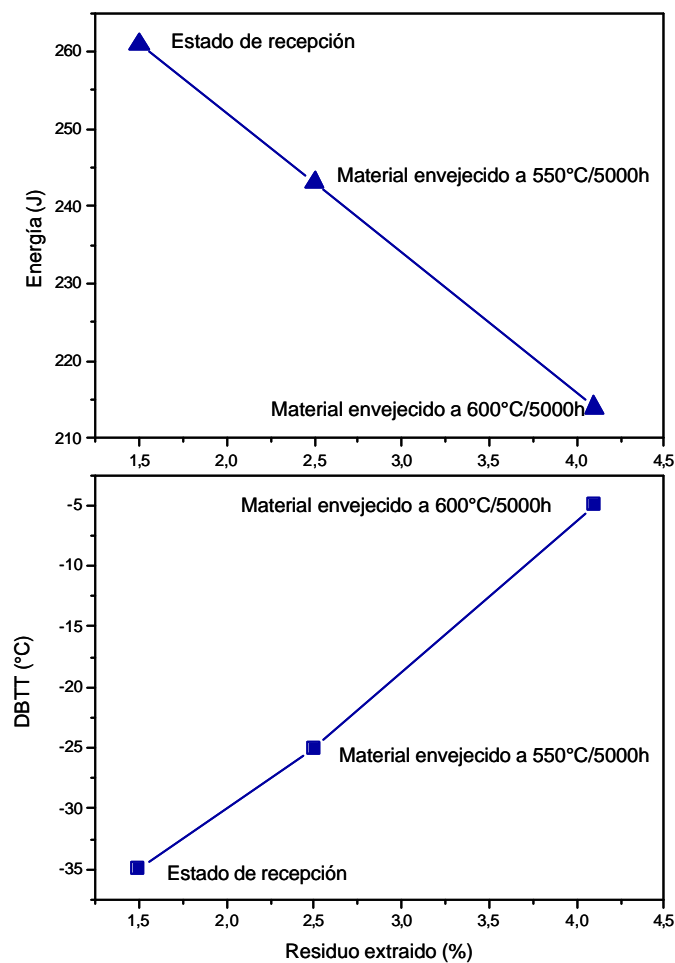


Figura 6.1: Relación entre las propiedades de impacto y la cantidad de residuo extraído.

Con respecto a las propiedades de fluencia, el acero F-82H-mod en estado de recepción presenta valores de resistencia a fluencia adecuados para las temperaturas y cargas estudiadas (tiempos de ensayo cortos). No se han

observado cambios abruptos en la curva patrón (parámetro de Larson-Miller) indicativos de una pérdida de resistencia a fluencia. Las propiedades de fluencia del acero F-82H-mod son similares en todas las condiciones del material estudiadas: estado de recepción, y materiales envejecidos a 550°C y a 600°C durante 5000 h.

En los aceros 9-12% Cr la mayor parte de su resistencia a fluencia es atribuible a la presencia en su composición de elementos endurecedores de la solución sólida como el W y el Mo (21,22) y a la existencia de una distribución homogénea en el interior de las placas de martensita de pequeños precipitados tipo MX, M₂X, etc.. (23-25). Estas pequeñas partículas actúan como barreras impidiendo el movimiento de las dislocaciones generadas por la aplicación de una carga a elevada temperatura. Sin embargo, si los precipitados crecen, su efectividad como barreras impidiendo el movimiento de las dislocaciones disminuye. En el caso del F-82H-mod, su comportamiento a fluencia se debe, fundamentalmente, a la distribución y estabilidad de los carburos M₂₃C₆ durante el envejecimiento térmico y durante el ensayo de fluencia, junto con el hecho de que la precipitación de las fases de Laves antes y durante el ensayo no ha sido suficiente para empobrecer la matriz en W lo bastante como para que la contribución de este aleante como elemento endurecedor de la solución sólida se haya eliminado.

Con respecto al efecto de las fases de Laves ((Fe₂Mo, Fe₂W, Fe₂(Mo,W)) en materiales sometidos a fluencia térmica, la bibliografía recoge resultados contradictorios. Algunos autores (21, 26-29) consideran que estos precipitados son beneficiosos para tiempos de ensayo cortos, ya que actúan como obstáculos que impiden el movimiento de las dislocaciones y también pueden contribuir a algún endurecimiento por precipitación. Además, las fases de Laves

precipitadas en los límites de los sub-granos pueden contribuir a inhibir la deformación de los límites de grano y de sub-grano. Sin embargo, a medida que el ensayo de fluencia progresa, no solamente se elimina el efecto endurecedor de las fases de Laves sino que, además, se va reduciendo el efecto del endurecimiento de la solución sólida, debido a que tanto las fases de Laves como los carburos M_3C_6 se van enriqueciendo en Cr, Mo y/o W (elementos endurecedores) y, en consecuencia, se disminuye su concentración en la solución sólida. Por otro lado, existe también la teoría (30) de que las fases de Laves embebidas en la matriz pueden ser puntos débiles en la microestructura.

En esta tesis, no se ha observado que las fases de Laves hayan producido en el acero F-82H-mod ni incrementos ni pérdidas de resistencia a fluencia. Los resultados obtenidos para tiempos de ensayo cortos (~ 1000 h) parecen indicar que en este acero se ha producido un balance entre las dos teorías. Por un lado, las fases de Laves pueden haber actuado como barreras, impidiendo el movimiento de las dislocaciones, y como inhibidores de la deformación de los sub-granos. Por otro lado, como estas fases se han observado normalmente asociadas a los carburos dando lugar a precipitados de gran tamaño, pueden haber favorecido que la efectividad de los carburos como puntos de anclaje de dislocaciones se haya reducido.

Para evaluar los cambios de composición de las fases de Laves por efecto de la aplicación de una carga a elevada temperatura, recordaremos que a 600°C las fases de Laves presentaban mayor contenido en Fe y menor concentración en Cr que a 550°C . Tomando como referencia la composición de estas fases en el material envejecido a 550°C y 600°C durante 5000 h, las variaciones de su composición por efecto de la aplicación de una carga a elevada temperatura durante el ensayo de fluencia ($650^\circ\text{C}/80\text{MPa}$) han sido las siguientes: la

concentración de Fe ha aumentado y la de Cr ha disminuido en el material previamente envejecido a 550°C. Sin embargo, en el material envejecido a 600°C no se ha detectado ningún cambio de composición significativo por efecto de la fluencia térmica (véase figura 4.27, sección 4.4.4.1). Estos resultados parecen indicar que los cambios de composición en las fases de Laves se producen a medida que la temperatura aumenta hasta alcanzar los 600°C, temperatura por encima de la cual la concentración permanece constante.

Por otro lado, los estudios de las fases secundarias en las probetas ensayadas en fluencia han mostrado que la aplicación de una carga al acero F-82H-mod produce la formación de una nueva fase. Los resultados obtenidos mediante TEM y EDX en los residuos extraídos de las zonas tensionadas de las probetas ensayadas a fluencia a 650°C indican que se han formado precipitados ricos en V, tentativamente identificados como MC/M₄C₃. En el material previamente envejecido a 550°C estas partículas no se detectaron aisladamente, sino que siempre se observaron asociadas a los carburos de Cr ó a las fases de Laves. Por el contrario, en el material envejecido a 600°C, sí se observaron precipitados independientes con altas concentraciones en V (MC/M₄C₃), además de contener Ta y Cr, no detectándose estar asociados a los carburos M₂₃C₆ como sucedía en el material envejecido a 550°C. La precipitación de estas fases ricas en V puede estar relacionada con la formación de nuevas dislocaciones durante el ensayo que actúan como sitios de nucleación. Por otra parte, la evaluación de los resultados obtenidos en este trabajo parece indicar que esta nueva precipitación comienza inicialmente en el material envejecido a 550°C y es claramente detectada en el material envejecido a 600°C. No se han encontrado referencias en la literatura en las cuales se haya estudiado la influencia de la precipitación de las fases de Laves en la formación de partículas ricas en V del tipo MC/M₄C₃.

6.2 Acero Eurofer'97

La selección del acero Eurofer'97 dentro de los programas de materiales de fusión Europeos como material de referencia para ser ensayado en los módulos del manto ("blanket") de ITER, ha requerido una caracterización más detallada de sus propiedades microestructurales y mecánicas tanto en estado de recepción como en condiciones simuladas de operación mediante tratamientos térmicos de envejecimiento.

Con respecto a la composición química de la aleación puede decirse que el Eurofer'97 ha cumplido por completo con las especificaciones propuestas para este material (31) desde el punto de vista de los criterios de activación reducida y concentración de los elementos de aleación. Solamente se ha detectado un ligero incremento de la concentración de Ta (0,10 %) en los análisis efectuados en el Ciemat con respecto al valor máximo de la especificación (0,09 %).

Como se ha descrito en el capítulo 5, sección 5.3, el acero Eurofer'97 presenta una matriz martensítica, libre de ferrita δ , formada por placas de martensita en el interior de los granos de austenita primarios, cuyo tamaño oscila entre 6,7 y 11 μm (10-11,5 ASTM), y con una abundante precipitación de fases secundarias distribuidas en los límites de grano de la austenita primaria, en los límites de las placas de martensita y en el interior de las mismas. Además los estudios microestructurales mediante microscopía óptica y SEM revelaron la existencia de varios tipos de inclusiones, previamente descritas, no habiéndose encontrado que su presencia haya causado efectos detrimentes en las propiedades mecánicas.

Los análisis de EDX y de difracción de rayos X efectuados en el residuo extraído del acero Eurofer´97 en estado de recepción indicaron que, además de los carburos ricos en Cr, carburo principal precipitado en este tipo de aceros, había precipitados ricos en Ta con estructura similar a la del TaC. Estas observaciones fueron confirmadas por TEM/EDX en réplicas de carbón, cuyos resultados mostraron que el acero Eurofer´97 en estado de recepción presenta diferentes tipos de precipitados: $M_{23}C_6$ ricos en Cr con un tamaño comprendido entre 25-200nm, partículas tipo MX ricas en Ta y partículas MX ricas en V. En otros aceros de activación reducida también se han identificado precipitados ricos en Ta, como es el caso de las aleaciones LA (La4Ta, LA12Ta, LA13Ta) y JLF-1 (32).

Con respecto a los tres tipos de morfologías identificadas en los precipitados MX, estas son similares a las encontradas por Yamada y colaboradores (33) en tres aceros experimentales 9CrWNbV. Los autores destacan que la morfología Tipo-III denominada “V- wing” depende de la concentración de N presente en el material lo que concuerda también con las investigaciones realizadas por Tamura (34). De ambos trabajos se desprende que la concentración mínima de N para que este tipo de precipitados se forme es alrededor del 0.02%, siendo éste el contenido de N existente en el acero Eurofer´97. De acuerdo con los estudios de Yamada, una posible explicación de la formación de estos precipitados es que durante el tratamiento de normalización se forman partículas MX ricas en Ta con una región rica en V en la superficie de las mismas y durante el tratamiento de revenido estas zonas enriquecidas en V actúan como sitios de nucleación, formándose precipitados tipo VX con forma de alas.

Mediante microscopía óptica y SEM se ha observado una gran estabilidad microestructural en el acero Eurofer´97 envejecido térmicamente en el rango de

temperaturas comprendido entre 400°C y 600°C, durante periodos de hasta 10000h. En todas las condiciones de envejecimiento estudiadas el acero presentó la misma microestructura que en estado de recepción, es decir, no se observaron cambios relativos a la morfología, tamaño, distribución y naturaleza de los carburos y de las inclusiones, ni en el tamaño de grano. Tampoco se apreciaron incrementos significativos en el porcentaje de residuo extraído que pudieran indicar un crecimiento considerable de las fases existentes en el material y/o formación de nuevas fases. Además, los diagramas de difracción de rayos X en el material envejecido no mostraron la presencia de precipitados diferentes a los identificados en estado de recepción.

Esta alta estabilidad microestructural fue confirmada en general con los estudios realizados mediante TEM/EDX. Sin embargo, en el material envejecido a 500°C y 600°C durante 10000h, como se describió en el capítulo V de resultados, se observó la presencia de algunos granos equiáxicos, que probablemente recrystalizaron durante los tratamientos de envejecimiento citados, ya que no fueron detectados ni en el material en estado de recepción ni en las demás condiciones estudiadas. Además hay que puntualizar que en los límites de estos granos equiáxicos (figuras 5.16, 5.17, sección 5.4.3) se observaron carburos de gran tamaño, hasta 350 nm, y una baja densidad de dislocaciones en su interior, indicativos de que se había producido un proceso de recrystalización. Para justificar este proceso, haremos referencia una vez más a la teoría bien establecida relativa a la función que ejercen los carburos precipitados en los límites de grano y de sub-grano como principales responsables de impedir el movimiento de dislocaciones. Sin embargo, la movilidad de los límites de grano en general y particularmente los límites de las placas de martensita aumenta a medida que los carburos crecen y experimentan un aumento de su tamaño (33). En consecuencia dicho crecimiento y/o

engrosamiento puede promover una progresiva formación de una estructura en sub-granos, reemplazando las originales placas de martensita. Este proceso es el que parece que ha tenido lugar en el acero Eurofer'97 envejecido a 500°C y 600°C durante 10000h. Cerjak y colaboradores (35) han detectado también características microestructurales similares en aceros 9-12Cr-MoWVNb envejecidos a 600°C y 650°C durante períodos entre 10000 y 30000 h.

No se han detectado variaciones significativas en la composición de los precipitados existentes en el acero Eurofer'97 por efecto del envejecimiento térmico, teniendo en cuenta el amplio rango de concentraciones analizadas, por lo que puede decirse que tanto los carburos $M_{23}C_6$ como los precipitados MX muestran una elevada estabilidad en su composición.

Con respecto al diámetro de estas fases secundarias ($M_{23}C_6$ y MX) el efecto del envejecimiento térmico ha tenido diferente influencia dependiendo del tipo de partícula, mostrando tener mayor tendencia al crecimiento durante el envejecimiento los carburos $M_{23}C_6$ que los precipitados tipo MX. Estos resultados concuerdan con la bibliografía (36-38) que indica una mayor estabilidad en los precipitados MX con respecto a los $M_{23}C_6$ durante envejecimientos térmicos o fluencia térmica.

El acero Eurofer'97 en estado de recepción presenta adecuados niveles de resistencia mecánica y límite elástico. Después de los tratamientos de envejecimiento estudiados, no se observó variación en las propiedades de tracción comparándolas con las del estado de recepción. Estos resultados están en concordancia con los valores de dureza obtenidos en todos los casos, aproximadamente 210HV30, y con la alta estabilidad microestructural observada para todas las condiciones de material investigadas.

La continua optimización de la composición química de los aceros de activación reducida con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas, especialmente las propiedades de impacto, ha dado lugar a que en el caso del Eurofer´97 en estado de recepción su temperatura de transición frágil-dúctil (DBTT) sea alrededor de -51°C. Una vez más, hay que hacer referencia a los trabajos realizados por F. Abe y colaboradores referentes a la influencia del contenido de W en las propiedades de impacto, previamente comentadas en la discusión del acero F-82H-mod, en los que los autores concluyen que las mejores propiedades de resiliencia se obtienen para contenidos en W del 1%, como es el caso del Eurofer´97. Pero en este acero existe otro factor que ha contribuido a este valor del DBTT, que es su pequeño tamaño de grano austenítico.

Con respecto a la influencia del envejecimiento térmico (500°C y 600°C durante 5000 y 10000h), solamente se ha observado un ligero incremento del DBTT, alrededor de 23°C, en el material envejecido a 600°C durante 10000 h, siendo los valores de energía en la zona dúctil en todos los casos similares a los del estado de recepción. Otros autores también han observado incrementos del DBTT en aceros 9%Cr (39) por efecto del envejecimiento térmico en el rango de temperaturas comprendido entre 500°C y 650°C durante periodos de 10000h. En el caso del Eurofer´97, teniendo en cuenta los estudios microestructurales efectuados en el material envejecido, el incremento del DBTT puede estar relacionado con la transformación de las placas de martensita en sub-granos. Sin embargo, no se han encontrado referencias en la bibliografía que relacionen estas características microestructurales con las propiedades de impacto.

Antes de discutir las propiedades de mecánica de fractura del acero Eurofer´97 utilizando el método de la Curva Patrón de tenacidad ("Master Curve"), hay que puntualizar que este método fue desarrollado para evaluar la tenacidad de

fractura de los aceros ferríticos utilizados en los reactores de agua ligera, cuya aplicación en los aceros martensíticos está siendo validada con buenos resultados (40-47).

El mecanismo de iniciación de fractura por clivaje de los aceros ferrítico/martensíticos no es muy diferente del que opera en los aceros ferríticos, por lo tanto, la curva patrón se puede aplicar para caracterizar la tenacidad de fractura en la zona de transición del Eurofer'97. Sin embargo, algunos autores apuntan que la forma de la curva patrón para materiales ferríticos/martensíticos en el rango superior de la zona de transición puede ser diferente. Así, Bonadé en su Tesis Doctoral (48) recoge una extensa base de datos de tenacidad de fractura del Eurofer'97 y sus resultados sugieren que la curva patrón presenta una pendiente más acusada para este material que para los aceros ferríticos. Cabe destacar que este autor ensaya la colada de E83694 correspondiente a la placa de 25 mm de espesor que presenta unas propiedades mecánicas inferiores a la colada ensayada en este trabajo (49). Recordemos que, en la zona de transición, la fractura pasa de ser clivaje a baja temperatura a clivaje precedido por cierto crecimiento de grieta dúctil a medida que sube la temperatura. Los ensayos de Bonadé están realizados con probetas de pequeño tamaño (espesores de 5 mm y 10 mm) en donde la plastificación es mayor y se ve favorecido el crecimiento de grieta dúctil. Chaouadi (50) apunta a que este pequeño crecimiento de grieta que precede a la fractura por clivaje es lo que provoca que la pendiente de la curva patrón varíe y, así, sugiere que la curva patrón es válida para caracterizar la tenacidad de fractura de los aceros ferríticos/martensíticos siempre y cuando la fractura sea de clivaje sin crecimiento de grieta. Spatig (51) también apoya esta idea de la validez de la curva patrón para aceros ferríticos/martensíticos.

Por otra parte, una de las propiedades mecánicas que mayor relevancia tiene en los sistemas de generación de energía y, en especial, en el futuro reactor de fusión nuclear es la fluencia térmica, debido a que esta es una de las propiedades principales que delimitará la temperatura máxima de operación del reactor.

El acero Eurofer'97 presenta niveles de rotura en fluencia comparables a otros aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida previamente estudiados en los programas de materiales para fusión europeos (2). Es conocido que en los aceros 9-12% Cr sometidos a fluencia térmica los dos principales mecanismos endurecedores son: el endurecimiento por elementos endurecedores de la solución sólida y el endurecimiento por precipitación (52). Con respecto al endurecimiento por precipitación, es aceptado que, para obtener unas buenas propiedades de fluencia, el primer requerimiento es tener una distribución homogénea de pequeñas partículas dispersas por la matriz (21), debido a que estas partículas actúan como barreras impidiendo el movimiento de las dislocaciones. Por otro lado, desde el punto de vista del mecanismo de endurecimiento de la solución sólida, una vez más hay que hacer referencia al contenido en W y a su fuerte influencia como elemento endurecedor. Considerando los estudios microestructurales del acero Eurofer'97 en estado de recepción, cuya estructura contiene carburos $M_{23}C_6$ y pequeñas partículas MX, junto con la presencia de W en la solución sólida, se puede concluir que ambos mecanismos han contribuido a que este material presente unos adecuados niveles de resistencia a fluencia.

La evaluación de resultados de fluencia mediante la ecuación de Norton sugiere que para tiempos de ensayo mayores de 9000 h es posible un cambio en el mecanismo de deformación, estrechamente relacionado con un cambio

microestructural, que da lugar a una pérdida de resistencia a fluencia. Los estudios microestructurales de las probetas ensayadas en fluencia (véase tabla 5.6, sección 5.5.4.1) han mostrado una clara diferencia en la evolución microestructural entre el material ensayado a tiempos cortos (altas tensiones) y el material ensayado durante largo tiempo (bajas tensiones). Para tiempos cortos, los principales cambios microestructurales observados son la formación de sub-granos poligonales y el engrosamiento de los carburos $M_{23}C_6$. Sin embargo, para tiempos largos de ensayo (> 9000 h), los cambios microestructurales son, principalmente, el engrosamiento de los precipitados junto con la precipitación de partículas frágiles del tipo M_6C . La precipitación de estas partículas con alto contenido en W produce una reducción de este elemento en la solución sólida y, en consecuencia, al igual que ocurre con las fases de Laves, la contribución de este elemento como endurecedor de la solución sólida se reduce. Este proceso parece que ha jugado un papel importante en la pérdida de resistencia a fluencia del acero Eurofer'97 para tiempos largos de ensayo.

Con respecto a la influencia de la formación de precipitados M_6C en las propiedades de fluencia, la bibliografía indica que la precipitación de este carburo es un factor determinante en la degradación de la resistencia a fluencia en aceros 12CrMoVNb (28, 53) y 9Cr-1Mo (54). Los estudios microestructurales de estas partículas, previamente descritos, mostraron que generalmente están asociadas a los carburos $M_{23}C_6$. Esta característica, de acuerdo con la literatura (55), sugiere que la formación de los carburos M_6C ha sido a expensas de los carburos $M_{23}C_6$ a través de transformaciones “*in situ*”. En el trabajo de A. Inoue y T. Masumoto (55), en el que estudian las transformaciones de los carburos en aceros Cr-W y Cr-Mo, se indica que las transformaciones “*in situ*” pueden tener lugar por dos procesos (figura 6.2). Uno de ellos es la nucleación de las

partículas M_6C en la intercara del carburo $M_{23}C_6$ con la matriz. El segundo proceso es la formación de los M_6C en el interior de los carburos $M_{23}C_6$. Considerando los estudios microestructurales realizados en el acero Eurofer'97, la formación de estas partículas parece haber tenido lugar mediante el primer proceso mencionado.

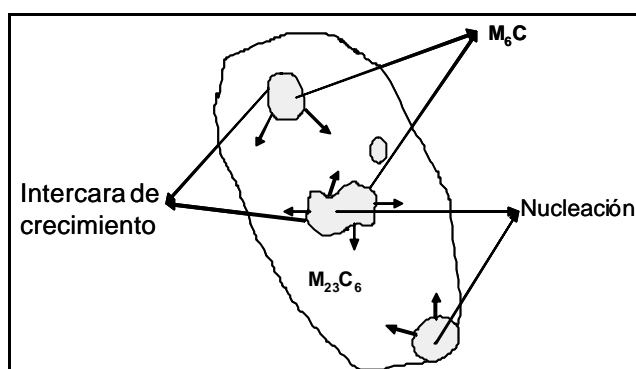


Figura 6.2: Ilustración esquemática representando el proceso de transformación $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$.

Por otra parte, los exámenes cuantitativos de las fases secundarias de las probetas ensayadas en fluencia, relativas a su tamaño, indican que los parámetros temperatura y tiempo del ensayo han tenido diferente influencia en el crecimiento de los precipitados. Los carburos $M_{23}C_6$ crecen a medida que la temperatura de ensayo es mayor, mientras que el engrosamiento de las partículas MX es función del tiempo de ensayo, siendo mayor para tiempos más largos. Una tendencia similar del crecimiento de las partículas MX durante los ensayos de fluencia ha sido observada también por K. Sawada y colaboradores (56) en el acero P-92.

Los resultados de fluencia obtenidos en el acero Eurofer'97 para largos períodos de tiempo ($> 9000h$) cuestionan el uso del extensamente utilizado parámetro de Larson-Miller como método de extrapolación para predecir la resistencia a

fluencia de un acero durante su exposición a elevada temperatura durante largos períodos de tiempo, dado que este parámetro permite que la temperatura y el tiempo puedan ser intercambiados, es decir, largos tiempos de ensayo a bajas temperaturas equivalen a tiempos de ensayo cortos a elevada temperatura. Sin embargo, este parámetro no contempla que durante un ensayo de fluencia los materiales pueden experimentar cambios microestructurales que degraden considerablemente su resistencia a fluencia, como se ha visto en esta Tesis. Con respecto al uso de este método de evaluación, algunos estudios (57) realizados en aceros 9%Cr indican que es más real cuando los tiempos de rotura son superiores a las 3000h. P.J. Ennis (58) sugiere que es mejor para la extrapolación en los aceros 9%Cr el uso combinado de la ecuación de Monkman-Grant junto con la ecuación de Norton. La combinación de ambas ecuaciones permite primeramente conocer a través de la ecuación de Monkman-Grant la velocidad mínima de fluencia para un tiempo de vida determinado y mediante la ecuación de Norton, conocida ya la velocidad mínima de fluencia, se determina la tensión máxima a la que puede estar sometido un material.

Por último, destacar que en el caso del Eurofer'97 se siguen ensayando probetas a bajas tensiones, que hasta la fecha de redacción de este documento llevan acumuladas 21000 horas de ensayo, con el objetivo de realizar una estimación realista de la resistencia a fluencia de este acero durante su vida en servicio.

6.3 Comparación entre los aceros F-82H-mod y Eurofer'97

El estudio comparativo de las propiedades metalúrgicas de los dos aceros ferríticos/martensíticos investigados muestra como primera diferencia entre ambos el diferente contenido en Cr, W, Ta y V existente en su composición química. Recordaremos que el acero F-82H-mod contiene 7,75%Cr-2%W-0,005Ta-0,14V frente al Eurofer'97 cuya composición es 9%Cr-1%W-0,1%Ta-0,19V. Al acero Eurofer'97 se le añadió menor concentración de W, entre otras razones, para prevenir la formación de las fases de Laves durante su vida en servicio.

Estas diferencias de composición han dado lugar a que existan algunas características microestructurales diferentes entre ambos materiales en estado de recepción, como son la diferencia en el tamaño de grano austenítico y las relativas a la cantidad y naturaleza de los precipitados. Con respecto al tamaño de grano, el Eurofer'97 presenta una estructura más fina (6,7-11 μ m) que el acero F-82H-mod (55-75 μ m). Esta diferencia de tamaños es básicamente atribuible a la diferencia del contenido en Ta existente en las aleaciones, como se ha descrito en los párrafos anteriores, debido a que a estos aceros de activación reducida se les añade Ta en sustitución de Nb como afinante de grano. Por otro lado, la comparación de resultados de la extracción de fases realizada en ambos aceros (figura 6.3) muestra no solamente que el porcentaje de residuo extraído es mayor en el acero Eurofer'97 que en el F-82H-mod, sino que además los análisis EDX efectuados en dicho residuo indican que, aparte de la presencia en ambos de Fe, Cr, W y V, también se detecta Ta en el acero Eurofer'97. Además, en el residuo extraído se observó mayor concentración de V en el acero Eurofer'97 que en el acero F-82H-mod.

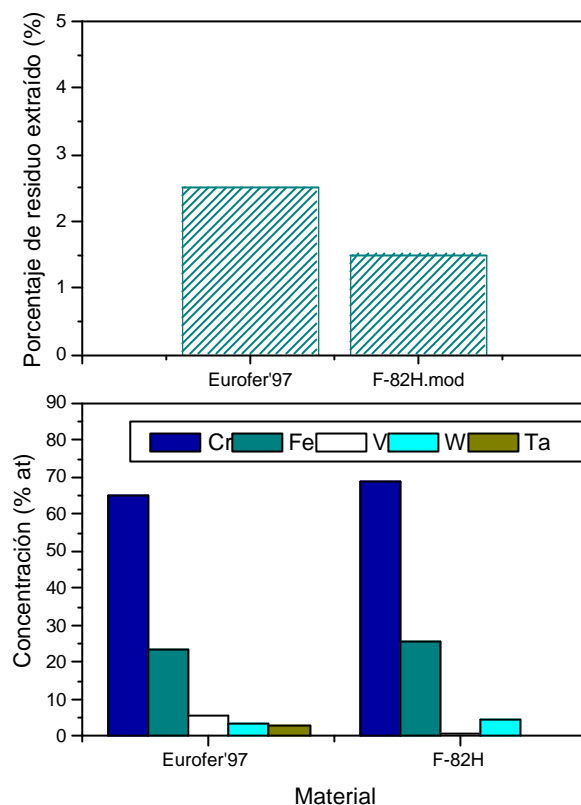


Figura 6.3: Comparación de los resultados de la extracción de fases de los aceros Eurofer'97 y F-82H-mod en estado de recepción.

Las investigaciones realizadas mediante TEM en estado de recepción confirmaron que el acero Eurofer'97 presenta en su matriz martensítica precipitados tipo $M_{23}C_6$ y partículas tipo MX ricas en Ta y/o V, a diferencia del acero F-82H-mod en el que sólo se detectaron carburos tipo $M_{23}C_6$. Con respecto a la composición de los carburos $M_{23}C_6$ en estado de recepción, estos precipitados presentan diferente contenido de los elementos que los forman, como cabía esperar, debido una vez más a sus diferencias en la composición química. En el acero F-82H-mod los carburos $M_{23}C_6$ presentan mayor contenido en Fe y menor concentración de Cr y de W que en el acero Eurofer'97.

Las diferencias microestructurales descritas en el párrafo anterior no parece que hayan tenido influencia en los valores de dureza y en las propiedades de

tracción en estado de recepción (figura 6.4), presentando ambos aceros niveles de dureza, de resistencia a la tracción y de límite elástico muy similares.

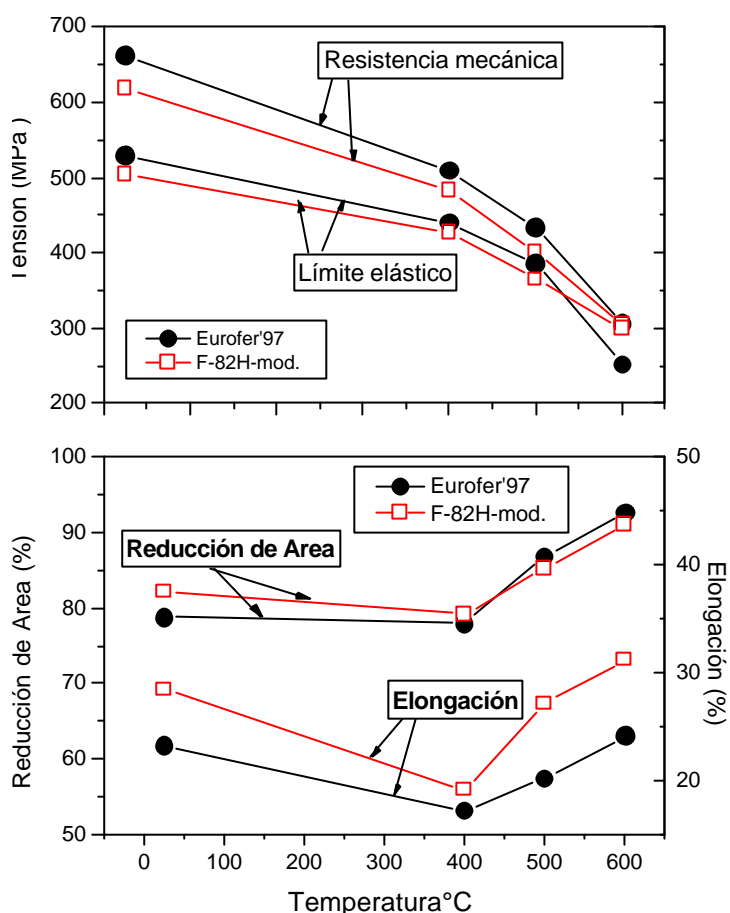


Figura 6.4: Comparación de las propiedades de tracción de los aceros Eurofer'97 y F-82H-mod en estado de recepción

Al igual que las propiedades de tracción, las propiedades de fluencia comparativas de ambos aceros (figura 6.5) muestran que sus propiedades de resistencia a fluencia pueden considerarse prácticamente iguales. Teniendo en cuenta los dos principales mecanismos endurecedores, previamente descritos, que determinan la resistencia a fluencia de un material, puede decirse que el mecanismo que ha contribuido mayoritariamente a las propiedades de fluencia del acero F-82H-mod ha sido el de endurecimiento por solución sólida debido a su contenido en W (2%), mientras que en el acero Eurofer'97 la precipitación de

partículas tipo MX puede haber tenido un mayor peso específico en su resistencia a fluencia. En el caso de estos dos aceros, aunque los mecanismos de endurecimiento hayan sido diferentes, su contribución parece que ha resultado ser equivalente.

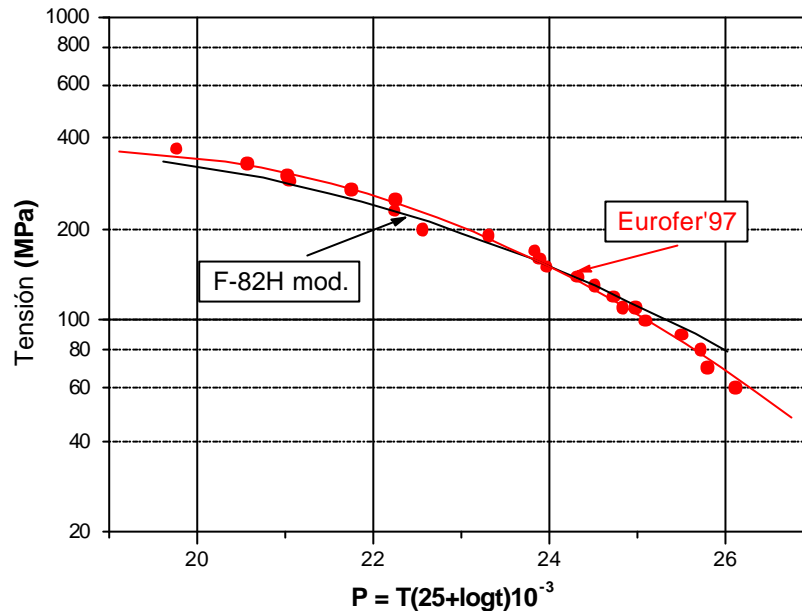


Figura 6.5: Propiedades de fluencia comparativas de los aceros F-82H-mod y Eurofer'97 en estado de recepción.

Por otro lado, sí se han observado diferencias en las propiedades de impacto entre el acero Eurofer'97 y el acero F-82H-mod. Como se puede observar en la figura 6.6, estas diferencias sólo se han visto reflejadas en la temperatura de transición frágil-dúctil. Recordaremos que el DBTT del acero Eurofer'97 está alrededor de -51°C mientras que para el F-82H-mod es aproximadamente -25°C. Las mejores propiedades de impacto del acero Eurofer'97 se pueden atribuir básicamente a su menor concentración de W (1%) y a su menor tamaño de grano austenítico por el efecto conjunto de la optimización de su composición química y por la menor temperatura y tiempo aplicado en el tratamiento de normalización inicial: 980°C/27' para el Eurofer'97 y 1040°C/37' para el acero F-82H-mod.

Para finalizar, hay que mencionar que el efecto del envejecimiento térmico influye en las propiedades de impacto de ambos aceros, ligeramente en el Eurofer'97 y de forma muy acusada en el acero F-82H-mod como ya se ha discutido ampliamente.

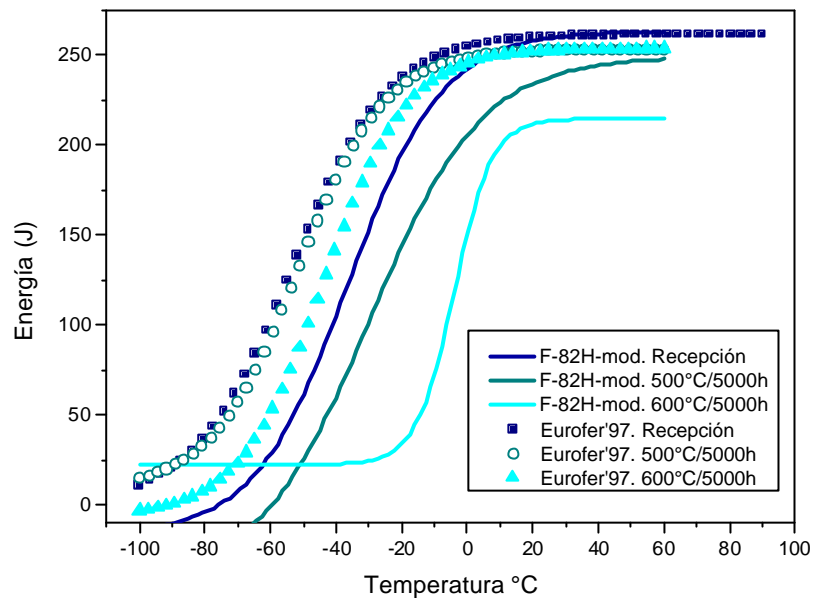


Figura 6.6: Comparación de las propiedades de impacto de los aceros F-82H-mod y Eurofer'97 envejecidos térmicamente.

6.4 Referencias

1. A. Hishinuma, A. Kohyama, R.L. Klueh, D.S. Gelles, W.Dietz, K. Ehrlich. *Journal of Nuclear Materials*, 258-263 (1998), 193.
2. E. Daum, K.Ehrlich y M.Schirra. Informe FZKA 5848. Septiembre 1996.
3. P. Fernández, J.Lapeña. A.M. Lancha, D. Gómez-Briceño y M. Schirra. Informe Técnico Ciemat nº 912. Diciembre 1999.
4. P. Fernández, M. Hernández-Mayoral, J. Lapeña, A.M. Lancha y G. De Diego. *Materials Science and Technology*, 18 (2002), 1353.
5. A. Koyama, Y. Cono, K. Asakura y H. Kayana. *Journal of Nuclear Materials*, 212-215 (1994), 684.
6. Y. De Carlan, A. Alamo, M.H. Mathon, G.Geoffroy y A. Castaing. *Journal of Nuclear Materials*, 283-287 (2000), 672.
7. M.H. Mathon, Y. De Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, C.H. De Novion y A. Alamo. *Effects of radiation on materials: 20th Internacional Symposium*, STP 1405 (eds, S.T. Rosinski, H.L. Grossbeck, T.R. Allen y A.S. Kumar), 2002, West Conshohocken, PA, ASTM.
8. P.J. Maziasz y R.L. Klueh. *Effects of radiation on materials: 15th Internacional Symposium*, STP 1125, 1135, 1992, Philadelphia, PA, ASTM.
9. A. Kohyama, Y. Kohno, M. Kuroda, A. Kimura y F. Wan. *Journal of Nuclear Materials*, 258-263 (1998), 1319.
10. B. Nath, E. Metcalfe y J. Hald, *Microstuctutal Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels*, eds, A. Strang y D.J. Gooch, IOM Communications Ltd, London (1997), 123.
11. F. Abe, H. Araki, T. Noda y M. Okada. *Journal of Nuclear Materials*, 155-157 (1988), 656.
12. F. Abe, T. Noda, H. Araki y S. Nakazawa. *Journal of Nuclear Materials*, 179-181 (1991), 663.
13. F. Abe, H. Araki y T. Noda. *Materials Science and Technology*, 6 (1990), 714.
14. F. Abe, H. Araki y T. Noda. *Materials Science and Technology*, 8 (1992), 767.
15. F. Abe, H. Araki y T. Noda. *Metallurgical Transactions*, 22A (1991), 2225.
16. F. Abe, S. Nakazawa, H. Araki y T. Noda. *Metallurgical Transactions*, 23A (1992), 469.
17. F. Abe, T. Noda y M. Okada. *Journal of Nuclear Materials*, 195 (1992), 51.

18. M. Tamura, H. Hayakawa, A. Yoshitake, A. Hishinuma y T. Kondo. *Journal of Nuclear Materials*, 155-157 (1988), 620.
19. Y. Hoshoi, N. Wade, S. Kunimitsu y T. Urita. *Journal of Nuclear Materials*, 141-143 (1986), 461.
20. J.G. Zhang, F.W. Noble y B.L. Eyre. *Materials Science and Technology*, 7 (1991), 210.
21. R. Ishii, Y. Tsuda, M. Yamada y M. Miyazaki, *Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation*, eds, R. Viswanathan y J. Nutting, London, IOM Communications, 1999, 277.
22. P.J. Ennis, A. Zielinskalipiec, O. Wachter y A. Czyrska-Filemonowicz. *Acta Materiala*, 45 (1997), 4901.
23. S. Spigarelli, E. Cerri y E. Evangelista, *Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation*, eds, R. Viswanathan y J. Nutting, London, IOM Communications, 1999, 247.
24. L. Lundin, S. Fällman y H.O. Andrén. *Material Science and Technology*, 13 (1997), 233.
25. F. Abe. *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 8 (2004), 305.
26. J. Hald. *Steel Research*, 67 (1996), 369.
27. Z. Kubon, V. Foldyna y V. Vodarek, *Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications*, eds, A. Strang, J. Cawley y G.W. Greenwood, The Institute of Materials, London (1998), 257.
28. V. Foldyna, Z. Kubon, V. Vodarek y J. Pourmensity, *Proceedings of the 3^d EPRI Conference on Advanced Materials Technology for Fossil Plants*, eds, R. Viswanathan, W.T. Baker y J.D. Parker, Gomer Press, Llandysul, Ceredigion, UK, (2001), 89.
29. J. Orr y L. Woollard, *Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels*, eds, A. Strang y D.J. Gooch, The Institute of Materials, London (1997), 53.
30. A. Orlova, J. Bursik, K. Kucharova y V. Sklenicka. *Materials Science and Technology*, 245 (1998), 39.
31. W. Dietz, A. Alamo, R. Lindau. *Procurement Specification Reduced Activation Ferritic/Martensitic steel type 9CrWTaV*. Comunicación Privada.
32. Y. De Carlan, A. Alamo, M.H. Mathon, G. Geoffroy, A. Castaing. *Journal of Nuclear Materials*, 283-287 (2000), 672.

33. K. Yamada, M. Igarasi, S. Muneki y F. Abe. *3rd EPRI Conference on Advanced Materials Technology for Fossil Plants*, eds, R. Viswanathan, W.T. Bakker y J.D. Parker, The Institute of Materials, London, (2001), 125.
34. M. Tamura, H. Sakesegawa, A. Hoyama, H. Esaka y K. Shinozuka. *Journal of Nuclear Materials*, 321 (2003), 288.
35. H. Cerjak, V. Foldyna, P. Hofer y B. Schaffernak. *Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels*, eds, A. Strang y D.J. Gooch, The Institute of Materials, London, Book 667, (1997), 145.
36. J. Hald. *Conference on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants*, eds. R. Viswanathan, W.T. Bakker y J.D. Parker, The Institute of Materials, London, (2001), 115.
37. M. Hättstrand y H.O. Andrén. *Acta Materiala*, 49 (2001), 2123.
38. M. Hättstrand y H.O. Andrén. *Micron*, 32 (2001), 789.
39. L. Schafer y M. Schirra. *Journal of Nuclear Materials*, 271-272 (1999), 455.
40. G. R. Odette. *Journal of Nuclear Materials*, 212-215 (1999), 45.
41. S. Rosinski y W. Server. IEA Specialist Meeting on Irradiation Embrittlement, Abril 1999, Madrid. España.
42. K. Wallin. Informe VTT n° 367, 1998.
43. W. Server, S. Server, C. Hoffman, K. Yoon y R. Lott. EPRI TR-108390. Informe Final. Abril 1998.
44. C. R. Odette. Fusion Semi-annual Progress Report. DOE/ER-0313/20. Junio 1996.
45. G. R. Odette, T. Yamamoto, H.J. Rathbun, M.Y.He, M.L. Hribernik, J.W. Rensman. *Journal of Nuclear Materials*, 323 (2003), 313.
46. J.W. Rensman. NRG Fusion Technology, NRG, Petten, 2002, 43.
47. J.W. Rensman. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311 (2002), 250.
48. R.A. Bonade. Constitutive behavior and fracture properties of tempered martensitic steels for nuclear applications, Ph.D. Thesis, 2006.
49. M. Rieth, M. Schirra, A. Falkenstein, P. Graf, S. Heger, H. Kempe, R. Lindau, H. Zimmermann. Informe Técnico FZKA n° 6911. Octubre 2003.
50. R. Chaouadi. *Journal of Nuclear Materials*, 360 (2007), 75.

51. P. Spatig. *Status of European R&D in the field of SSTT. International Symposium on Fusion Reactors Materials Development*, Julio 10-12, 2006. Tokyo. Japón.
52. V. Foldyna, Z. Kubon, A. Jakobová y V. Vodárek, *Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels*, eds, A. Strang y D.J. Gooch, The Institute of Materials, London, Book 667, (1997), 73.
53. A. Strang y V. Vodárek. *Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications*, eds, A. Strang, J. Cawley y G.W. Greenwood, The Institute of Materials, London, Book 682 (1998), 117.
54. P. Anderson, T. Bellgardt y F.L. Jones. *Materials Science and Technology*, 19 (2003), 207.
55. A. Inoue y T. Masumoto. *Metallurgical Transactions*, 11A (1980), 739.
56. K. Sawada, K. Kubo, F. Abe. *Materials Science and Engineering A*, 319-321 (2001), 784.
57. W. Bendick, K. Haarmann, M. Ring y M. Zschau. *Assesment of Creep Rupture Strength of New Steels for Advanced Power Plant Piping and Tubing. Proc. Conf. 9th International Symposium Creep Resistant Metallic Materials*. 23-26 Septiembre 1996. Republica Checa.
58. P.J. Ennis y A. Czyrska-Filemonowicz. *Creep Resistant Steels for Power Plant OMMI*. Vol.1, nº 1, 2002.

CAPÍTULO VII

Conclusiones

7. CONCLUSIONES

La continua optimización de la composición química de los aceros ferrítico/martensíticos de activación reducida ha requerido la realización de extensos estudios microestructurales y mecánicos no solamente en los materiales en estado de recepción sino también en condiciones simuladas de operación, mediante tratamientos térmicos de envejecimiento, para poder entender los mecanismos de degradación que pueden sufrir estos materiales en servicio al estar expuestos durante largos tiempos a alta temperatura.

Las conclusiones obtenidas para los dos aceros ferrítico/martensíticos de activación reducida estudiados son las siguientes:

Acero F-82H-mod

- La composición química de este material, 0,1C-7,75%Cr-2%W-0,005%Ta-0,14V, ha determinado que después de los tratamientos de normalizado (1040°C/37') y de revenido (750°C/2h) el acero presente una matriz martensítica, con un tamaño de grano austenítico entre 55 y 75µm, siendo la única fase secundaria precipitada los carburos $M_{23}C_6$.
- Los tratamientos térmicos de envejecimiento estudiados en el rango entre 300°C y 500°C durante períodos de hasta 5000h no han alterado la estabilidad microestructural. Por el contrario, en los envejecimientos a 550°C y 600°C durante 5000h se han formado fases de Laves, conocidas como partículas de naturaleza frágil.
- Los niveles de resistencia mecánica y de límite elástico, para la misma temperatura de ensayo, han sido similares e independientes del estado de material estudiado.

- Los envejecimientos a 550°C y 600°C durante 5000h han originado una significativa degradación de las propiedades de impacto del acero, fundamentalmente atribuidas a la formación de las fases de Laves.
- Las propiedades de resistencia a fluencia han sido similares para todas las condiciones de material estudiadas. No se ha observado que las fases de Laves precipitadas en el material envejecido hayan tenido ninguna influencia en dichas propiedades.
- Por efecto de la tensión aplicada durante los ensayos de fluencia a la temperatura de ensayo de 650°C se ha detectado la formación de precipitados ricos en V, identificados como VC/V₄C₃, en los materiales previamente envejecidos a 550°C y 600°C durante 5000h.

Acero Eurofer'97

- Las optimizaciones de composición en este material (0,1C-9Cr-1W-0,1Ta-0,19V) relativas a la concentración de W, Ta y V han dado lugar a que este acero en estado de recepción (normalizado a 980°C/27' y revenido a 760°C/90') presente una estructura martensítica con un tamaño de grano entre 6,7 y 11µm, con una precipitación abundante de carburos M₂₃C₆ y precipitados tipo MX ricos en Ta y/o V.
- Los envejecimientos térmicos investigados entre 400°C y 600°C durante periodos de 10000h no han mostrado cambios microestructurales significativos en el material.
- En los ensayos de tracción, para la misma temperatura de ensayo, no se han detectado diferencias significativas en los niveles de resistencia mecánica y de límite elástico dependiendo del estado del material.
- No se ha observado una degradación importante de las propiedades de impacto y de tenacidad de fractura por efecto del envejecimiento térmico

(600°C/10000 h), estando en ambos casos la temperatura de transición por debajo de 0°C.

- Para tiempos de ensayo cortos, la aleación presenta adecuados niveles de resistencia a fluencia. Sin embargo, para tiempos de ensayo largos (> 9000h) estas propiedades pueden deteriorarse de forma significativa como consecuencia de la formación de carburos tipo M_6C ricos en W de naturaleza frágil.

Además de estas conclusiones específicas para cada uno de los materiales, existen unas conclusiones adicionales comunes a ambos:

- Los estudios metalúrgicos de ambos aceros permiten concluir que es posible producir a escala industrial aceros martensíticos de activación reducida con un alto grado de homogeneidad y un buen balance de propiedades metalúrgicas.
- La degradación progresiva de las propiedades de impacto del acero F-82H-mod envejecido térmicamente a 500°C y 600°C a medida que la temperatura de envejecimiento aumenta, junto con la formación de nuevas fases frágiles en el acero Eurofer'97 durante los ensayos de fluencia a 500° y 550°C, muestran la importante degradación que pueden sufrir ambos materiales a alta temperatura durante su vida en servicio. Por tanto el uso de estos aceros como materiales estructurales en el futuro reactor de fusión nuclear debe estar limitado a temperaturas por debajo de los 500°C.
- Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral contribuyen a la creación de una base de datos de acerosferrítico/martensíticos de activación reducida, que servirá en una primera fase para establecer los límites de diseño de materiales para la construcción de los módulos de ITER y en un siguiente paso para los módulos del reactor DEMO.